

Heinz Lommel

DER EINFLUSS VON ALKALIHALOGENIDEN AUF
DIE ANIONENBEWEGLICHKEIT IM GITTER
DES CADMIUMCARBONAT

Frankfurt am Main 1962

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Der Einfluß von Alkalihalogeniden
auf die Anionenbeweglichkeit im Gitter
des Cadmiumcarbonat

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Heinz Lommel
Hofheim am Taunus
1962

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt a.M.



Dekan: Prof.Dr.Th.Wieland
1. Gutachter: Prof.Dr.P.Royen
2. Gutachter: Prof.Dr.G.Haase
Tag der mündlichen Prüfung: 19.2.1963
Tag der Promotion: 27.2.1963

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	7
Problemstellung	8
Austauschversuche mit radioaktivem Kohlendioxid	10 - 65
Probleme der Austauschkinetik	10
Ausführungsbedingungen	14
Indizierung des Austauschgases	17
Die Messung der ^{14}C -Strahlung	18
Beschreibung des Zählrohres	19
Tab. 1, Zählplateaus	20
Abb. 1, Lage der Zählplateaus	21
Abb. 2, Kopplung von Füllzählrohr und Vorverstärker	22
Apparatur zur Entwicklung, Dosierung und Mischung des Kohlendioxids	23
Abb. 3, Einfache Apparatur zur Aktivitätsmessung von $^{14}\text{CO}_2$	24
Die Entseuchung von Apparatur und Zählrohr	28
Die Herstellung des Austauschgases	28
Abb. 4, Anordnung der Vorratskolben	29
Abb. 5, Zersetzungsgefäß für Bariumcarbonat	31
Die Herstellung der Cadmiumcarbonat- proben	32
Die Kreislaufapparatur	35
mit Abb. 6	34

	Seite
Abb. 7, Holzflansch	35
Abb. 8, Umwälzpumpe	38
Abb. 9, Gesamtansicht der Apparatur (Lichtbild)	40
Die Durchführung der Austauschversuche	39
Tab. 2, Anheizverlauf	43
Meßergebnisse	44
mit Tab. 3 bis 6	45 - 50
und Abb. 10 bis 15	51 - 56
Diskussion der Versuchsergebnisse	57 - 65
Abschätzung der Diffusionsgeschwindig- keiten	64
Tab. 7, Reziproke Abklingzeiten	65
Sintererscheinungen beim Tempern von Cadmiumcarbonat	66 - 73
Elektronenmikroskopische Aufnahmen:	
Abb. 16 bis 21	67 - 69
Abb. 22 und 23	72
Röntgenographische Messungen	73
Zusammenfassung	74
Literaturverzeichnis	77

Einleitung

Doiwa und Fischbach ¹⁾ untersuchten die Wirksamkeit zugesetzter Alkalihalogenide und anderer Salze bei der thermischen Zersetzung von Cadmiumcarbonat. Diese Untersuchungen zeigten, daß bei unveränderter Lage des Gleichgewichtes die Geschwindigkeit sowohl der Zersetzungs- als auch der Bildungsreaktion



erheblich beschleunigt wird. Dabei stellte sich heraus, daß eine von Sakowitsch und Boldyrev ²⁾ vermutete Wirkung der Alkalisalze durch Begünstigung der Bildung von oxidischen Phasenkeimen (Autokatalyse) nicht auftrat. Esin, Geld und Popel ³⁾ erklären die Beschleunigung des thermischen Dolomitzerfalls bei dem Zusatz von Alkalisalzen durch die Erleichterung von Ionenumgruppierungen.

Es wurde deshalb angenommen, daß das Kation des zugesetzten Salzes durch Einwanderung in das Cadmiumcarbonatgitter dieses auflockert und so die Zersetzung beschleunigt. Die Entstehung der wesentlich größeren Cadmiumoxidteilchen wurde in der Weise erklärt, daß das Gitter der primär entstehenden Oxidteilchen wegen der schnellen Zersetzung durch zurückgebliebene Alkaliionen so stark gestört ist, daß diese leicht zu größeren Teilchen zusam-

menwachsen.

Weitere Arbeiten über zersetzungsbeschleunigende Wirkungen von Zusätzen sind bei D o i w a und F i s c h - b a c h (loc. cit.) angeführt.

P r o b l e m s t e l l u n g

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung zugesetzter Alkalisalze bei der thermischen Zersetzung und Rückbildung des Cadmiumcarbonats durch Auflockerung des Gitters läßt auf eine erhöhte Beweglichkeit der Carbonationen im Cadmiumcarbonatgitter schließen. Deshalb soll im Folgenden durch Isotopenaustauschversuche mit $^{14}\text{CO}_2$ die Beweglichkeit des Carbonations im Cadmiumcarbonatgitter bei der thermischen Behandlung von Cadmiumcarbonat in Gegenwart zugesetzter Alkalihalogenide untersucht werden.

An dieser Stelle sei auf Arbeiten von H a u l und S t e i n ⁴⁾ hingewiesen, die durch Isotopenaustausch mit $^{13}\text{CO}_2$ die Diffusion des Carbonations in Calcit-Einkristallen untersuchten. Die Verfasser fanden einen schnell verlaufenden Austausch der Gitterplätze an der Oberfläche zu Beginn des Versuchs; diesem folgte ein we-

sentlich langsamerer Schritt, der durch die Diffusion der Carbonationen bedingt war. Es wurde der Diffusionskoeffizient bestimmt und ein Mechanismus für den Diffusionsvorgang angegeben.

Den Austausch des Carbonations im Dolomit untersuchten H a u l , S t e i n und L u c o v ⁵⁾ mit $^{13}\text{CO}_2$. Von den zahlreichen Arbeiten über Isotopenaustauschversuche soll hier der Austausch an Alkalisulfaten mit gasförmigem $^{35}\text{SO}_2$ erwähnt werden, der von S p i t z y n und M i c h a i l e n k o ⁶⁾ beschrieben wurde.

Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob bei der thermischen Behandlung des Cadmiumcarbonats eine Zunahme der Teilchengröße als Folge von Sintererscheinungen festzustellen ist.

Austauschversuche mit

radioaktivem Kohlendioxid

Probleme der Austauschkinetik

Die zu untersuchende heterogene Austauschreaktion läuft in drei einzelnen Schritten ab:

1. Die Herandiffusion des austauschenden Teilchens zur Oberfläche der festen Phase.
2. Der Austausch der Teilchen an der Phasengrenzfläche.
3. Die Diffusion des ausgetauschten oder auszutauschenden Ions in dem Gitter des festen Körpers.

Von diesen drei Einzelschritten dürfte die Zudiffusion des Kohlendioxids in der Gasphase bei der erhöhten Temperatur und durch ständiges Umwälzen des Gases so schnell verlaufen, daß sie mit Sicherheit die Austauschgeschwindigkeit nicht beeinflußt.

Für die Diffusion des ausgetauschten Ions im Gitter des festen Körpers gilt das zweite F i c k 'sche Gesetz

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (1)$$

c = Konzentration der austauschenden Teilchen

x = zurückgelegter Diffusionsweg der Teilchen

Da sich die Konzentration der austauschenden Teilchen c mit der Zeit in demselben Maße ändert wie die Zahl der markierten (d. h. isotopen) Teilchen v , und man die Konzentration der austauschenden Teilchen c durch die Isotopenkonzentration $\beta = v / \text{Zahl der gesamten Teilchen } n$ ersetzen kann, erhält man für Gleichung 1

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_x = n \cdot D \cdot \left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2}\right)_t \quad (1a)$$

Für die Untersuchung der Austauschreaktionen gibt es prinzipiell zwei mögliche Versuchsanordnungen:

Die experimentell einfachere Methode mißt bei vergleichbaren Mengenverhältnissen der beiden Phasen kontinuierlich oder in Stichproben die Änderungen der nicht festen Phase. Näherungsverfahren für die Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes (Gl. 1a) finden sich bei Zimmens⁷⁾, +) und bei Carman und Haul⁸⁾.

Aus den auf S. 15 ff angeführten versuchstechnischen Gründen war für die durchzuführenden Austauschversuche eine relativ große Gasmenge nötig; deshalb war es nicht möglich, die Änderung des Isotopenverhältnisses in der

+) In diesen Arbeiten findet sich eine zusammenfassende Behandlung der Kinetik heterogener Austauschreaktionen.

Gasphase zu messen. Da die Menge der austauschenden Kohlendioxidmoleküle in der Gasphase n_1 wesentlich größer war als die Menge der auszutauschenden Carbonationen der festen Phase n_2 , änderte sich die Isotopenkonzentration in der Gasphase $\beta_1 = \frac{v_1}{n_1}$ während des Versuchsverlaufes praktisch nicht. Für diesen Fall läßt sich mit der Bedingung $n_1 \gg n_2$ nach Z i m e n s (loc. cit.) für Gl. 1a eine Lösung in Form einer gut konvergierenden Reihe angeben, die beim Austausch mit kugelförmigen Körnern ⁺⁾ die Form

$$\frac{\beta_{\infty} - \beta_t}{\beta_{\infty} - \beta_0} = \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{t}{\theta}} + \text{vernachlässigbare Glieder} \quad (2)$$

hat. Setzt man für die Isotopenkonzentrationen β die Aktivitäten A ein, so erhält man aus Gl. 2

$$\lg \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = - \frac{0,4343}{\theta} \cdot t + \text{const.} \quad (2a)$$

β_{∞} = Isotopenkonzentration der festen Phase zur Zeit $t = \infty$. Unter den angeführten Bedingungen ist β_{∞} praktisch gleich der Isotopen-

⁺⁾ Der Proportionalitätsfaktor der Gl. 2 und die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Abklingzeit θ hängen von der Teilchengestalt ab; hierüber vgl. Z i m e n s (loc. cit.)

konzentration in der Gasphase.

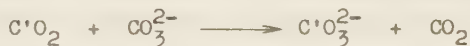
β_t = Isotopenkonzentration der festen Phase zur Zeit t .

β_0 = Isotopenkonzentration der festen Phase zur Zeit $t = 0$.

θ = Abklingzeit der Diffusion.

A_∞ , A_t und A_0 sind die entsprechenden Aktivitäten der festen Phase. Für A_t soll in den weiteren Ausführungen A stehen.

Für die geschwindigkeitsbestimmende Volumendiffusion ergibt sich infolgedessen aus dem zweiten F i c k 'schen Gesetz eine lineare Zeitabhängigkeit des Ausdrucks (Gl. 2a) $-\lg (A_\infty - A/A_\infty - A_0) = F(t)$. Diese Funktion ist aber für den Fall, daß die Phasengrenzreaktion



die Geschwindigkeit bestimmt, nach Z i m e n s (loc. cit.) ebenfalls linear zeitabhängig.

Mit Hilfe der Zeitabhängigkeit dieses Ausdrucks läßt sich also nicht ermitteln, ob bei den durchzuführenden Versuchen die Geschwindigkeit der Volumendiffusion des Carbonations oder des Austausches zwischen Kohlendioxid und Carbonation an der Phasengrenzfläche gemessen wird. Es bestand andererseits keine Möglichkeit, durch Verwendung besonders großer Kristalle die Oberfläche der festen Phase im Verhältnis zum Volumen so klein zu halten, daß die

Phasengrenzreaktion vernachlässigbar wäre. Um jedoch einen Überblick über den geschwindigkeitsbestimmenden Einfluß der Phasengrenzreaktion zu erhalten, wurde ein Teil der Versuche bei zwei unterschiedlichen Kohlendioxiddrücken ausgeführt.

Ausführungsbedingungen

Nach Untersuchungen von A r m s t r o n g und S c h u b e r t ⁹⁾ ist der Kohlendioxidaustausch von Bariumcarbonat mit dem Kohlendioxid der Luft durch die Luftfeuchtigkeit bedingt; mit trockenem Kohlendioxid konnte kein Austausch an Bariumcarbonat nachgewiesen werden. Die Verfasser nehmen einen Mechanismus an, der über die Bildung von Kohlensäure aus Wasser und Kohlendioxid und den Austausch des Carbonations zwischen Kohlensäure und Bariumcarbonat läuft. Weitere Untersuchungen über den Carbonataustausch mit feuchtem Kohlendioxid finden sich bei T r a f i m o w ¹⁰⁾. Infolge dieser Beobachtungen war bei feuchtem Austauschgas nicht damit zu rechnen, daß die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den zugesetzten Salzen ermittelt werden konnte. Da die verwendeten Cadmiumcarbonatproben immer wechselnde Mengen Feuchtigkeit enthielten, deren Anwesenheit zum Teil

durch das Vermischen des Cadmiumcarbonats mit hygroskopischen Salzen (Natriumjodid) und die Zerkleinerung dieser Salze an der Luft, zum anderen Teil durch die thermische Zersetzung geringfügiger Mengen basischer Anteile in dem verwandten Cadmiumcarbonat bedingt war (vgl. Herstellung der Proben, S. 32), enthielt das Austauschgas schon während des Anheizens der Proben wechselnde Mengen Wasserdampf. Tatsächlich konnten so keine reproduzierbaren Austauschergebnisse erhalten werden. Außerdem stellte sich heraus, daß bei Anwesenheit von Natriumjodid in feuchter Austauschatmosphäre Spuren von Joddämpfen im Reaktionsgefäß auftraten, was bei trockener Austauschatmosphäre niemals beobachtet wurde. Ein Trocknen der Proben bei erhöhter Temperatur kam nicht in Frage, weil diese in keiner Weise thermisch vorbehandelt werden sollten.

Um die Herandiffusion des Kohlendioxids an die feste Phase zu beschleunigen, erschien es ohnehin zweckmäßig, das Austauschgas im Reaktionsraum zu bewegen. Deshalb wurde das Gas in einer Kreislaufapparatur umgepumpt und in gekühlten Fallen von mitgeführtem Wasser gereinigt. Auf diese Weise wurde der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum sehr niedrig und konstant gehalten. Die Kühlfallen im Gaskreislauf gewährleisteten eine halogenfreie Austauschatmosphäre und hielten den aus der Apparatur kommenden Quecksilberdampf zurück.

Die Versuchstemperatur sollte möglichst hoch liegen können. Weiterhin war beabsichtigt, Untersuchungen bei zwei wesentlich verschiedenen Drucken (vgl. S. 14) durchzuführen. Um auch bei dem niedrigeren Druck mit Sicherheit eine Zersetzung des Cadmiumcarbonats auszuschließen, sollte unter möglichst hohem Kohlendioxiddruck gearbeitet werden. Eine beliebige Druckerhöhung war - von apparativen Schwierigkeiten abgesehen - nicht möglich; das Kohlendioxid durfte in den Kältefallen nicht kondensieren, diese aber sollten einen minimalen Wasserdampfpartialdruck gewährleisten.

Es wurde bei einem CO_2 -Druck von 1500 ± 20 Torr (Änderung des äußeren Luftdrucks) und einer Kühlfallentemperatur von $-63,5^\circ\text{C}$ (Tripelpunkt des Chloroform) gearbeitet. Der Wasserdampfpartialdruck der Austauschatmosfera lag dann bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Die angegebenen Arbeitsmethoden setzen ein relativ großes Gasvolumen voraus, so daß eine Messung der Isotopenkonzentration in der Gasphase nicht in Frage kam. Es mußte deshalb die feste Phase untersucht werden, d. h. die Austauschversuche waren für jeden einzelnen Meßwert abzuberechnen.

Da die Menge des festen Körpers, wie sich aus den Bedingungen für die Messung der Aktivitäten (S. 18 und 19)

ergibt, nicht mehr als 0,6 mMol Substanz betragen mußte, war der Überschuß des Austauschgases von vornherein so groß, daß sich bei gleichzeitiger Behandlung von vier Substanzproben die Aktivität der Gasphase nicht in meßbaren Größenordnungen änderte; damit war die Bedingung $n_1 \gg n_2$ (vgl. S. 12) erfüllt, und A_∞ konnte mit der Aktivität der Gasphase gleichgesetzt werden.

Indizierung des Austauschgases

Als Kohlenstoffisotop stand $^{14}\text{CO}_2$ in Form von trägerfreiem $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ zur Verfügung. Für die feste Phase war, wie sich aus den Ausführungen auf Seite 32 und 33 ergibt, ein inaktives Cadmiumcarbonat zu bevorzugen. Das für die Austauschversuche zu verwendende Kohlendioxid wurde durch Umsublimieren im Hochvakuum gereinigt und in einer Aliquotieranlage (vgl. S. 29) mit dem aus Bariumcarbonat entwickelten $^{14}\text{CO}_2$, das ebenfalls nochmals gereinigt wurde, markiert.

Der Einfluß radioaktiver β -Strahlung auf den Isotopenaustausch wurde von S p i t z y n und Mitarbeitern ¹¹⁾, ¹²⁾, ¹³⁾, ¹⁴⁾ bei der β -Strahlung des Schwefelisotops ^{35}S und mit im Betatron beschleunigten Elektronen unter-

sucht. Für die wesentlich energieärmere ^{14}C -Strahlung (0,155 MeV) ist nach diesen Untersuchungen bei der verwendeten sehr geringen Aktivität der Gasphase mit einem Einfluß auf den Isotopenaustausch nicht zu rechnen.

Die Messung der ^{14}C -Strahlung

Für die Messung der ^{14}C -Strahlung war eine möglichst empfindliche Meßmethode erstrebenswert, um bei dem relativ großen Austauschgasvolumen die absolute Menge an Radiokohlenstoff möglichst klein zu halten.

Zusammenfassende Ausführungen über die Messung der ^{14}C -Strahlung finden sich u. a. bei S c h m e i ß e r ¹⁵⁾; die Empfindlichkeiten verschiedener in der Literatur angegebener Meßverfahren vergleichen R e i n - h a r z , R o h r i n g e r und B r o d a ¹⁶⁾.

Durch thermische Zersetzung der Cadmiumcarbonatproben konnte sehr reines Kohlendioxid erhalten werden; deshalb schien es günstig, das so entwickelte Gas nach einfach durchzuführender Trennung von Spuren Sauerstoff (vgl. S. 23 ff) direkt zum Füllen eines Gaszählrohres zu verwenden. Als Zählgas wurde Methan im Verhältnis 4 : 1 zu-

gemischt. Über Gasfüllzählrohre vgl. 17), 18).

Beschreibung des Zählrohres

Für die durchgeführten Messungen wurde ein Metall-Füllzählrohr (Typ FZ 150 der Firma FRIESEKE und HÖPFNER, Erlangen) von 150 ml Füllvolumen verwendet. Da die zur Verfügung stehende Hochspannung des Zählgerätes (Modell 2020 der BERKELEY DIVISION OF BECKMANN INSTRUMENTS INC., Richmond, California) nur 3 kV betrug, und in einem Bereich gemessen werden sollte, der noch eine befriedigende Stabilisierung erwarten ließ, wurde der Gesamtdruck des Zählrohres entsprechend niedrig gewählt.

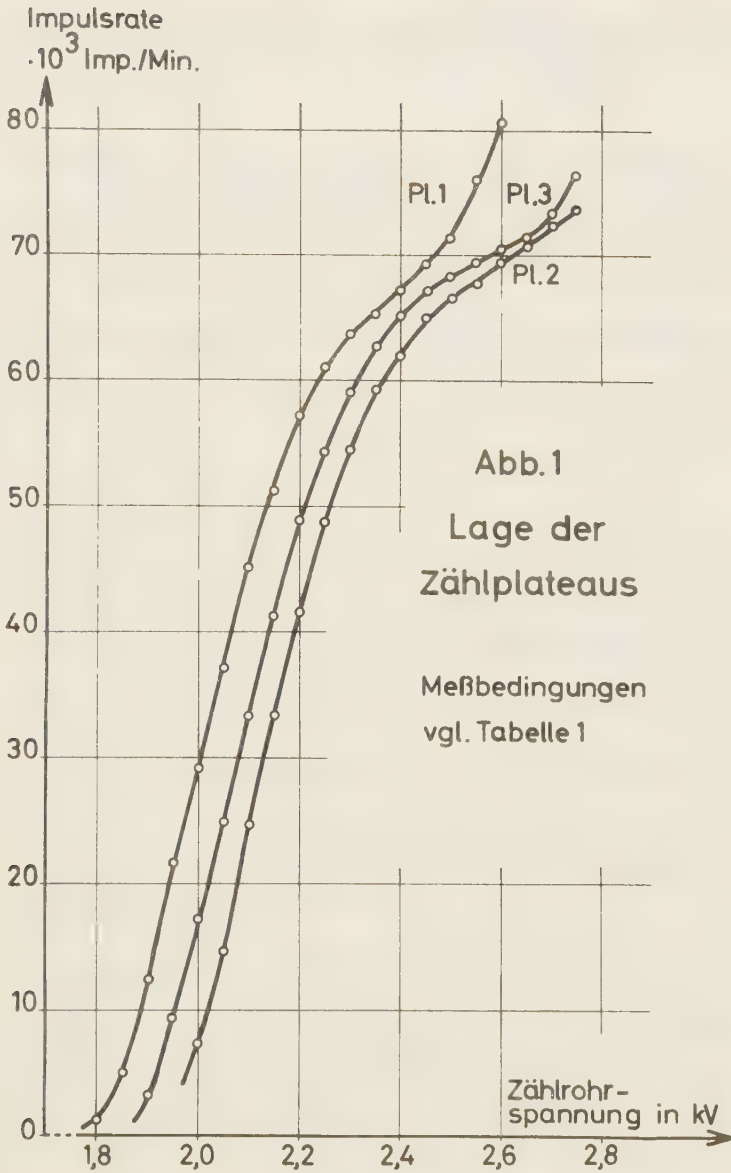
Bei einer Methan - Kohlendioxidmischung in dem optimalen Verhältnis 4 : 1 ergaben sich mit einem Gesamtdruck von 250 Torr die in Tabelle 1, S. 20 und Abb. 1, S. 21 angegebenen Lagen der Zählplateaus. Das Plateau 3 mit einer 50-fachen Abschwächung des Impulsverstärkers und einer Impulsschwelle des Diskriminators von 3 Volt bot mit einer Länge von 200 Volt und einer Steigung von etwa 3 % pro 100 Volt annehmbare Meßbedingungen. (Plateau 1 wurde mit 20-facher Verstärkerabschwächung und 4 Volt Impulsschwelle des Diskriminators, Plateau 2 mit 50-facher Ab-

Tabelle 1

Z ä h l p l a t e a u s

bei 250 Torr Gesamtdruck (Gasmischung $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 4 : 1$)
(AS. = Abschw. d. Verstärkers; IH. = Impulshöhe d. Diskr.)

Hoch- spannung in kV	Impulsraten (Imp./Min.)		
	Plateau 1	Plateau 2	Plateau 3
	AS.: 20-fach IH.: 4 Volt	AS.: 50-fach IH.: 4 Volt	AS.: 50-fach IH.: 3 Volt
1,80	1766		
1,85	5099		
1,90	14421		3525
1,95	21714		9335
2,00	29664	7309	17063
2,05	37284	14793	24830
2,10	45404	24591	33541
2,15	51183	33541	41283
2,20	57204	41600	49235
2,25	61362	48834	54562
2,30	63944	54803	59322
2,35	65746	56424	62851
2,40	67555	62001	65322
2,45	69368	65015	67290
2,50	71580	67240	68131
2,55	76109	67855	69463
2,60	80230	69628	70185
2,65		70656	71665
2,70		72345	73499
2,75		73909	76590

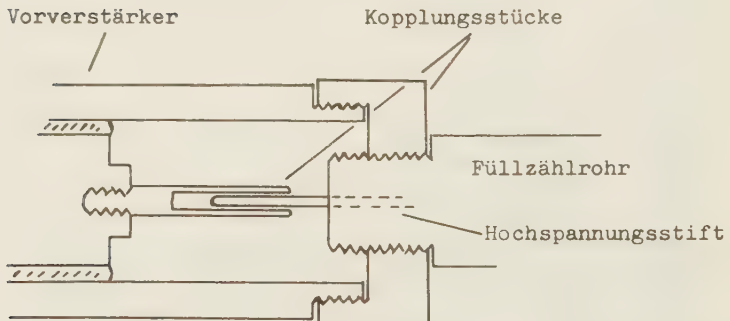


schwächung des Impulsverstärkers und 4 Volt Impulsschwelle des Diskriminators gemessen.)

Als Impulsvorverstärker diente der in einem Methandurchflußzähler (Typ FH 407 der Firma FRIESEKE und HÖPFNER, Erlangen) eingebaute Vorverstärker. Das Füllzählrohr wurde, wie es Abb. 2 zeigt, durch ein selbst angefertigtes Kopplungsstück mit dem Methandurchflußzähler, von dem zu diesem Zweck Zähldraht und Endfenster entfernt worden waren, verbunden.

Abb. 2

Kopplung von Füllzählrohr und Vorverstärker



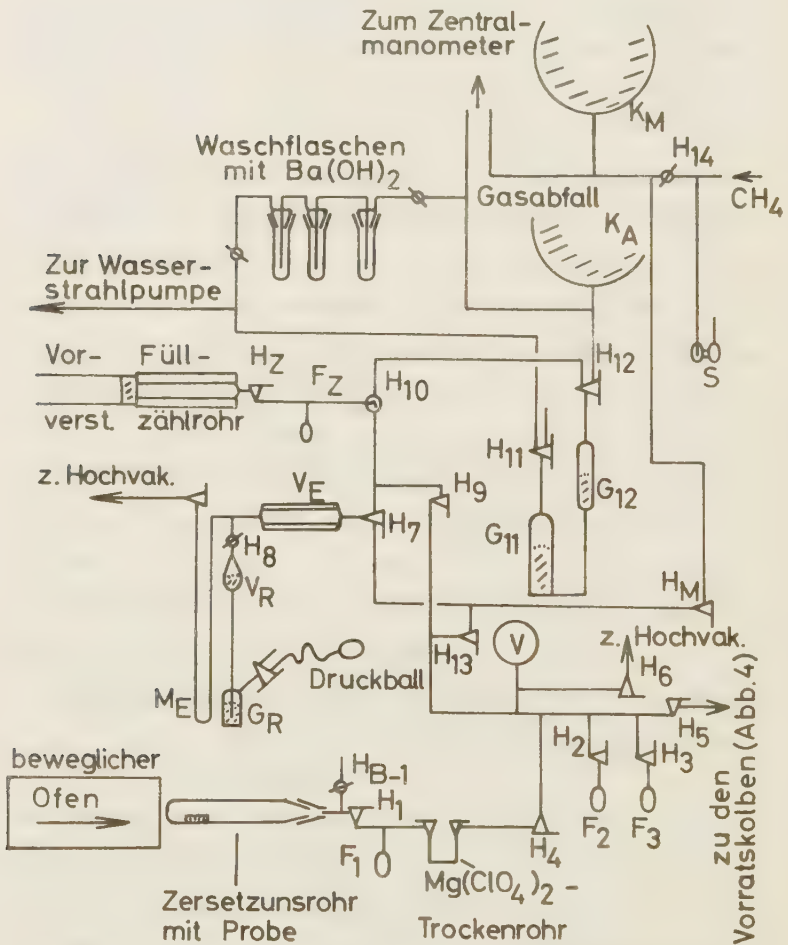
Apparatur zur Entwicklung, Dosierung und Mischung des Kohlendioxids

Zur Entwicklung, Dosierung und Mischung des Kohlendioxids mit dem Zählgas wurde die in Abb. 3, S. 24 dargestellte Apparatur entwickelt.

Die Cadmiumcarbonat-Probe wurde bei geschlossenem Belüftungshahn H_{B-1} und geschlossenem Hahn H_1 in dem vorher hochevakuierten Zersetzungsrohr aus Quarzglas bei ca. 500°C thermisch zersetzt. Das Kohlendioxid wurde bei geschlossenem Hahn H_4 durch Öffnen von H_1 in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle F_1 kondensiert. Bei geschlossenem Hahn H_1 wurde die gekühlte Falle F_1 auf $3 \cdot 10^{-3}$ Torr evakuiert, um geringe Mengen nicht kondensierbaren Gases abzupumpen. - Es handelte sich dabei offensichtlich um Spuren Sauerstoff; denn bei der Zersetzung der Proben, insbesondere der gut austauschenden, zeigte sich immer ein geringfügiger Metallspiegel am Zersetzungsrohr, der nur durch die thermische Zersetzung von CdO in Cd und O_2 erklärt werden kann. -

Das Gas konnte dann durch ein Trockenrohr mit Magnesiumperchlorat in das Einstellvolumen V_E und die Gasleitungen zwischen den Hähnen H_1 , H_2 , H_3 , H_5 , H_6 , H_{13} und H_Z expandieren und wurde anschließend in der Falle F_Z konden-

Abb.3 Einfache Apparatur zur Aktivitätsmessung von $^{14}\text{CO}_2$



siert. (Die Falle F_1 und das Trockenrohr mit Magnesiumperchlorat waren durch Schliffe mit der übrigen Apparatur verbunden und konnten so leicht abgenommen werden.)

Nach nochmaligem Abpumpen nicht kondensierbarer Verunreinigungen, (dabei waren die Hähne H_4 , H_2 , H_3 , H_5 geschlossen, H_6 und H_9 geöffnet) expandierte das CO_2 bei geschlossenem Hahn H_9 in das Einstellvolumen V_E . (H_{13} war immer geschlossen und diente nur zum Evakuieren des Methanvorratskolbens K_M .) Das Einstellvolumen erlaubte ein genaues Dosieren des zu zählenden Gasgemisches, es war so dimensioniert, daß sein Volumen (einschließlich des Volumens des Manometers M_E) etwa dem Volumen des Füllzählrohres entsprach. Das Volumen der Leitungen zwischen H_7 , H_9 und H_2 war vernachlässigbar klein. Einstellvolumen und Füllzählrohr waren durch den Wasserkreislauf eines Thermostaten temperiert; so konnte der Gasdruck im Zählrohr reproduziert werden. Das Temperieren des Füllzählrohres war erforderlich, weil dieses unmittelbar an den Vorverstärker gekoppelt war und sehr schnell aufgeheizt worden wäre.

In dem Einstellvolumen wurde bei geöffnetem Hahn H_8 ein CO_2 -Druck von 40 bis 45 Torr erhalten, der am Manometer M_E abgelesen wurde; das überschüssige CO_2 konnte durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes H_9 in die Falle F_2 oder F_3 kondensiert und dort aufbewahrt werden. Bei geschlos-

senem Hahn H_9 wurde dann mit Hilfe eines Druckballs solange aus dem Gefäß G_R Quecksilber in das Reguliertvolumen V_R gepumpt, bis dort soviel CO_2 verdrängt war, daß sich im Einstellvolumen der erwünschte Druck von 50 Torr auf $\pm 0,5$ Torr genau einstellte.

Dann wurde Hahn H_8 geschlossen und das abgemessene Gas in der Falle F_Z kondensiert. Nach dem Schließen von H_{10} und Öffnen von H_Z konnte es in das vorher sorgfältig evakuierte Zählrohr expandieren. Der Gasüberschuß aus dem Reguliertvolumen wurde in die Falle F_2 oder F_3 kondensiert.

Das als Zählgas verwendete Methan wurde einer Bombe entnommen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid in den Vorratskolben gefüllt; der Gasstrom wurde durch Hahn H_{14} soweit gedrosselt, daß beim Füllen des leeren Kolbens die Zuleitung mit dem Zintl-Ventil S unter geringem Überdruck stand. Aus dem Vorratskolben wurde dann das Methan bei geöffnetem Hahn H_8 durch Umschalten von H_7 und vorsichtiges Öffnen von H_M in das Einstellvolumen gefüllt. Der Einstelldruck war dabei so gewählt, daß nach Umschalten von H_7 und H_{10} soviel Methan in das Zählrohr strömte, daß der benötigte Zählrohrgesamtdruck von 250 Torr mit Hilfe des Reguliertvolumens auf $\pm 0,5$ Torr genau eingestellt werden konnte. Das einströmende Methan hatte alles CO_2 aus den Leitungen in das Zählrohr gespült; der Zählrohrhahn H_Z wurde dann geschlossen. Nach 5 Minuten war der Gasin-

halt des Zählrohres durchgemischt und die Zählrate reproduzierbar.

Versuche mit wiederholter Zählrohrfüllung gleicher Aktivität ergaben einen Fehler der Zählrate von 2 Prozent.

Der Überschuß an radioaktivem Kohlendioxid und das Gasgemisch aus dem Zählrohr wurden nach der Messung in einem Kolben für Abfallgase K_A gesammelt. Indem nach dem Prinzip der Töpler-Pumpe eine Quecksilbermenge zwischen den Gefäßen G_{11} und G_{12} bewegt wurde, strömte das Gas bei ständigem Umschalten des Hahnes H_{12} über das Gefäß G_{12} in den Abfallkolben. Der Gasabfall wurde über Hahn H_{15} mit der Wasserstrahlpumpe durch mit Barytwasser gefüllte Waschflaschen gesaugt, und das radioaktive Kohlendioxid als Bariumcarbonat ausgefällt.

Der Druck sämtlicher Kolben wurde mit einem Zentralmanometer, einem System von Steigröhren, die in eine Quecksilberwanne tauchten, kontrolliert. Die mit einer Ableitung versehene abgeschlossene Quecksilberwanne konnte im Notfall als Überdruckventil dienen.

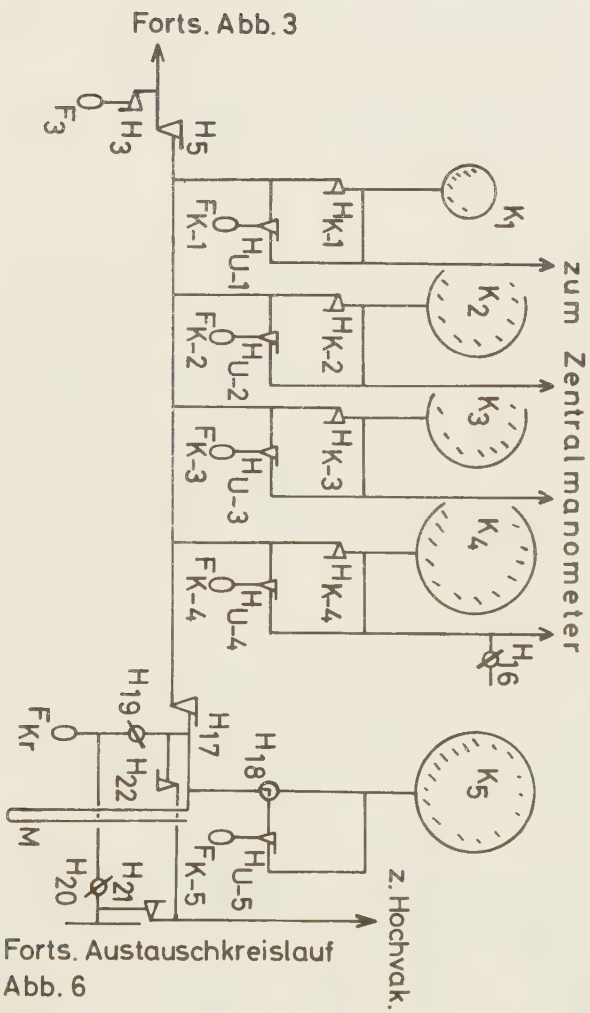
Die Entseuchung von Apparatur und Zählrohr

Es zeigte sich, daß das Zählrohr nach einmaliger Füllung mit dem indizierten Austauschgas (ca. 30000 Imp./Min.) und nach Evakuieren auf ca. 10^{-3} Torr noch einen Memory-Effekt von ca. 300 bis 350 Imp./Min. hatte. Nachdem Apparatur und Zählrohr zweimal mit ca. 300 Torr inaktivem CO_2 aus einem Vorratskolben gefüllt und wieder evakuiert worden waren, lag die Nullrate des Zählrohres bei etwa 70 Imp./Min. (Ursprünglicher Wert: 60 bis 65 Imp./Min.). Aus diesem Grunde wurde nach jeder Messung Apparatur und Zählrohr zweimal ausgespült.

Die Herstellung des Austauschgases

Die in Abb. 4, S. 29 dargestellte Anordnung von Vorratskolben und Fallen diente zum Aufbewahren und Aliquotieren von Gasen. Die Kolben K_1 bis K_4 sind durch die Hähne H_{K-1} bis H_{K-4} über eine Zentralleitung miteinander und über Hahn H_5 mit dem Meßteil der Apparatur (Abb. 3, S. 24) verbunden. Der Hahn H_{17} führt zu dem Manometer M, zu dem Vorratskolben K_5 und zu der Kreislaufapparatur (Abb. 6, S. 34). Die Vorratskolben K_1 bis K_5 sind je mit einer Falle

Abb.4 Anordnung der Gasvorratskolben



F_{K-1} bis F_{K-5} so angeordnet, daß das Gas in der Falle kondensiert und durch Umschalten der Hähne H_{U-1} bis H_{U-5} in die Vorratskolben gebracht werden konnte, so daß kein Rest in der Apparatur verblieb.

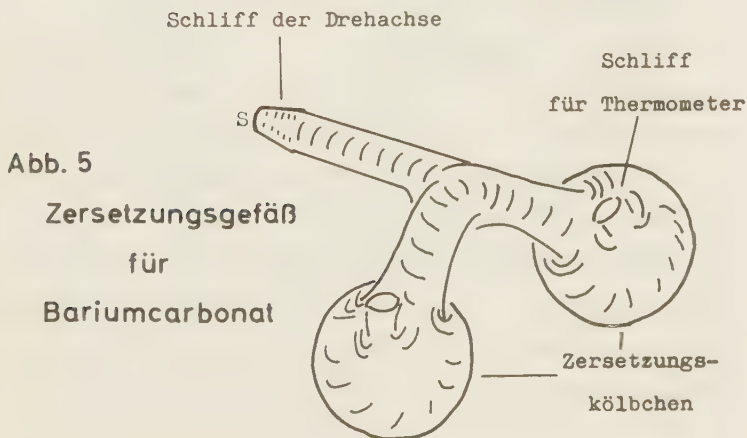
Der Kolben K_4 konnte über den Hahn H_{16} (ähnlich wie der Methanvorratskolben) mit Kohlendioxid aus einer Bombe gefüllt werden; dieses wurde zweimal in folgender Weise gereinigt: Nach dem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und dem Abpumpen der nicht kondensierbaren Gase bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ Torr wurde das CO_2 aus der anschließend mit Methanol-Trockeneis gekühlten Falle in die Vorratskolben sublimiert, wobei das Wasser bis auf den geringen Partialdruck von $4 \cdot 10^{-4}$ Torr zurückblieb. Wo immer bei den beschriebenen Versuchen CO_2 verwendet wurde, handelte es sich um das so gereinigte Gas. Alle nötigen Gasvorräte wurden in den Kolben K_1 bis K_4 , die an das Zentralmanometer angeschlossen waren, aufbewahrt. Für das Austauschgas des Kreislaufs war der Kolben K_5 vorgesehen.

Der Vorrat an radioaktivem Austauschgas wurde auf folgende Weise hergestellt:

Eine nicht mehr wägbare Menge ($< 0,05$ mg) von trägerfreiem $Ba^{14}CO_3$ wurde an einer geschützten Glasöse zusammen mit einigen mg inaktivem Bariumcarbonat in den einen Schenkel des in Abb. 5, S. 31 dargestellten Reaktionsge-

fäßes gebracht. Der andere Schenkel war mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Der Schliff S des Reaktionsgefäßes konnte an den Hahn H_1 der Apparatur, Abb. 3, S. 24 um eine Achse drehbar angebracht werden. Jeder Schenkel des Reaktionsgefäßes trug ein Thermometer.

Die Schwefelsäure wurde zunächst im Vakuum einige Minuten auf 60°C erhitzt, und entweichendes Schwefeldioxid abgepumpt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgefäß mit 700 Torr CO_2 gefüllt, und die Schwefelsäure durch Kippen des Gefäßes mit dem Bariumcarbonat zusammengebracht. Die Schwefelsäure wurde wieder auf 55°C erwärmt, wobei sich alles Bariumsulfat löste.



Die Herstellung der Cadmiumcarbonatproben

Als Ausgangssubstanz diente ein Cadmiumcarbonat, puriss. von MERCK, Darmstadt. Eine Bestimmung des Carbonat- und des Cadmiumgehaltes lieferte folgende Werte:

Carbonat : $33,9 \pm 0,3$ Gew.-%

Cadmium : $66,0 \pm 0,5$ Gew.-%

Nimmt man an, daß der auf den Carbonatgehalt bezogene geringe Cadmiumüberschuß von etwa 2,5 Gewichtsprozenten als Cadmiumhydroxid vorliegt ⁺⁾ , so ergibt sich für die verwendete Ausgangssubstanz etwa folgende Zusammensetzung:

CdCO_3 : 97 Mol-%

Cd(OH)_2 : 3 Mol-%

⁺⁾ Alle Proben färbten sich beim schnellen Anheizen in der Austauschatmosfera schwach gelb; es gelang nur, durch stufenweises Aufheizen von 100 °C an aufwärts im Verlauf einiger Tage diese Erscheinung zu verhindern. Eine Analyse dieser Probe lieferte im Rahmen der Fehlergrenze den theoretischen Carbonatwert. Dieses Verhalten zwingt zu der Annahme, daß die Gelbverfärbung durch die Zersetzung eines geringen Anteils Cd(OH)_2 in CdO und H_2O bedingt ist, und daß es nur bei wesentlich langsamerem Aufheizen möglich ist, den Cd(OH)_2 -Anteil der Ausgangssubstanz in CdCO_3 überzuführen.

Bei der Herstellung der Proben für den Isotopenaustausch mußte zunächst ermittelt werden, ob der Verlauf des Austauschs von der Menge der zugesetzten Alkalisalze und von der Art des Zumischens abhängig ist. Mischungen von Cadmiumcarbonat mit Natriumchlorid und Natriumbromid wurden deshalb nach folgenden Methoden hergestellt:

Einerseits wurde das pulverförmige Cadmiumcarbonat mit den zerkleinerten und auf eine Korngröße von $< 60 \mu$ ausgesiebten Salzen im Molverhältnis 1 : 1 gemischt. Nach der anderen Methode wurde das Cadmiumcarbonat in das Austauschgefäß, ein kleines Quarzschiffchen, eingewogen und mit einer 1-normalen methanolischen Lösung der Salze versetzt, so daß nach raschem Verdampfen des Methanols im Vakuum ein zehnfacher Cadmiumcarbonatüberschuß der Mischung vorlag.

Die nach den beiden Methoden hergestellten Proben zeigten beim CO_2 -Austausch keinen Unterschied. Bei der zweiten Herstellungsmethode waren aber die Austauschergebnisse, insbesondere wenn das Methanol langsam verdunstete und die Probe verkrustete, weniger gut reproduzierbar. Da die erste Präparationsmethode ohnehin einfacher war, wurden alle Präparate nach diesem Verfahren auf Vorrat hergestellt.

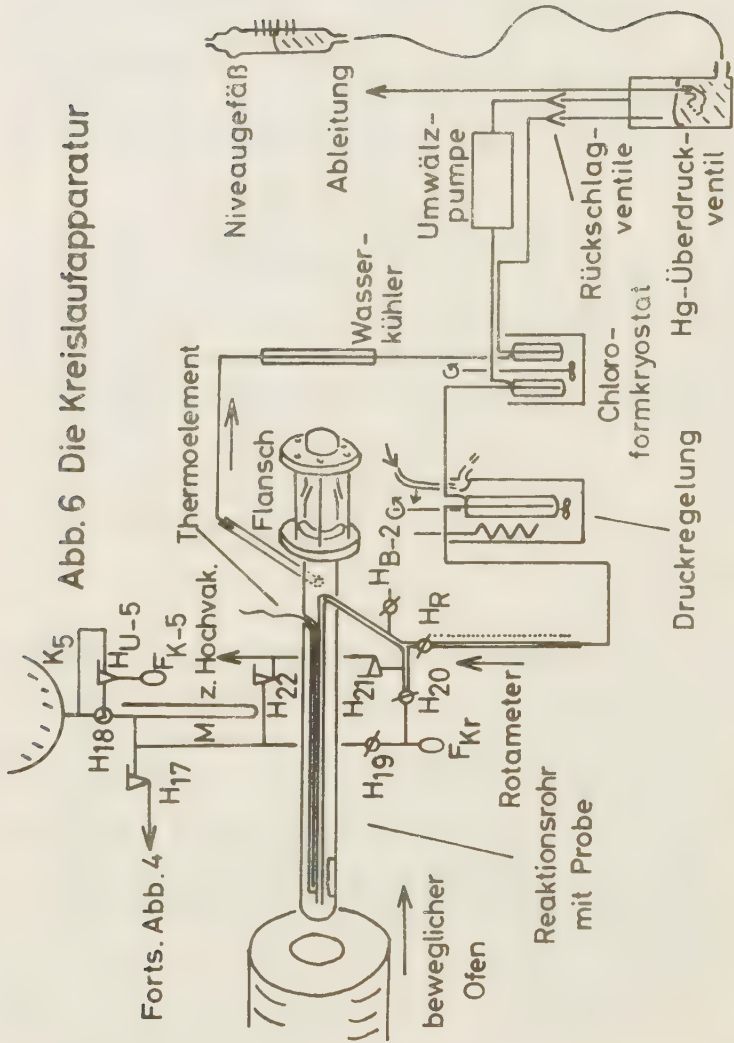


Abb. 6 Die Kreislauapparat

Forts. Abb. 4

Die Kreislaufapparatur

Der Kohlendioxidaustausch wurde in der in Abb. 6, S. 34 dargestellten Apparatur vorgenommen. Als Reaktionsraum diente ein Quarzrohr von ca. 60 cm Länge und 3 cm Durchmesser. Es war mit einer Schliffkappe, die mit einem Holzflansch gegen den Überdruck gesichert wurde, verschließbar. (Abb. 7 gibt den Holzflansch im Längsschnitt wieder.) In dem oberen Teil des Reaktionsrohres war ein dünnes Röhrchen angebracht, das an einem Ende verschlossen war, am anderen Ende nach außen führte und ein Ther-

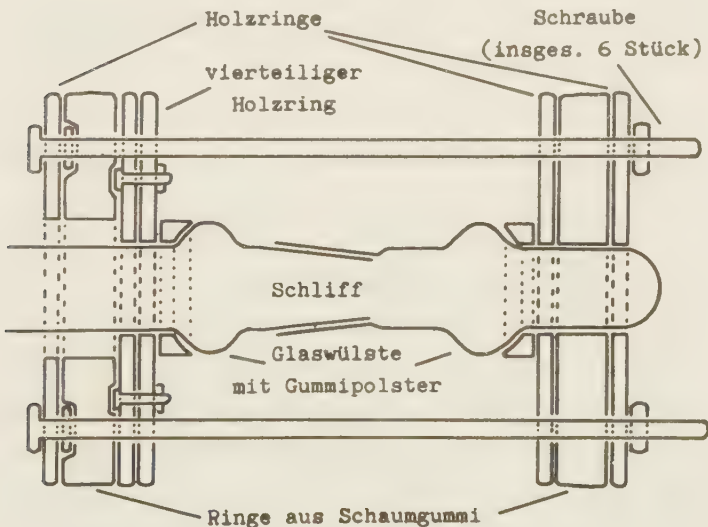


Abb.7 Holzflansch

moelement (Eisen-Konstantan) trug. Ein beweglicher Ofen, der ständig beheizt und mit einem Fallbügelregler auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ genau geregelt war, konnte über das Reaktionsrohr geschoben werden. Ein zweites Thermoelement, das sich im Innern des Ofens befand, steuerte diesen, wenn das Reaktionsrohr nicht beheizt wurde. Auf diese Weise war es möglich, durch das Überschieben des Ofens mit seiner relativ hohen Wärmekapazität die Proben in sehr kurzer und bei den einzelnen Versuchen gut reproduzierbarer Zeitspanne aufzuheizen, ohne sie zu überhitzen.

Die Substanzen befanden sich in vier kleinen Querschiffchen auf einer Unterlage aus Kupfer in der Mitte des temperaturkonstanten Bereichs des beheizten Reaktionsrohres.

Das Austauschgas wurde durch ein zweites Röhrchen im Innern des Reaktionsrohres in die Reaktionszone geführt und am kalten Ende des Rohres abgeleitet. Das austretende Gas wurde durch einen Wasserkühler in die erste Kühlfalle des $- 63,5^{\circ}\text{C}$ kalten Chloroformkryostaten geleitet. (In diesem Kryostaten war immer ein Vorrat an festem Chloroform vorhanden, der mit flüssigem Stickstoff hergestellt wurde; um eine Schichtung des flüssigen Chloroform zu vermeiden, wurde langsam umgerührt.) Nach dem Weg über das Überdruckventil und die Umwälzpumpe (vgl. Abb. 6, S. 34 und Abb. 8, S. 38) wurde das Gas nochmals durch

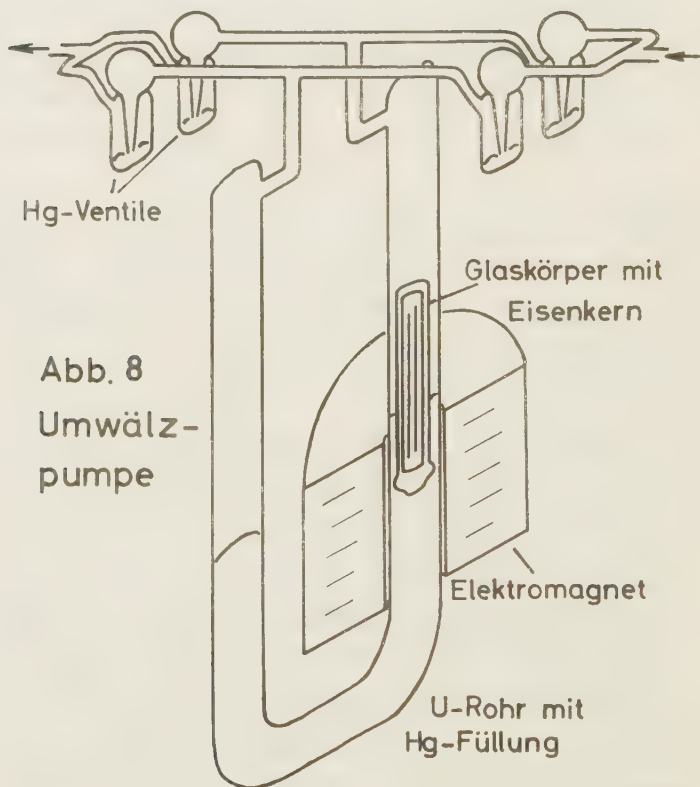
eine Falle des Chloroformkryostaten und so von schwerer flüchtigen Bestandteilen gereinigt wieder in das Reaktionsgefäß geführt.

Da der Gaskreislauf unter Überdruck arbeitete, war es nötig, ein Überdruckventil einzuschalten. Der Druck konnte mit einem Quecksilberniveaugefäß beliebig eingestellt werden. An diesem waren in verschiedenen Höhen elektrische Kontakte angebracht, die so geschaltet waren, daß sie über optische und akustische Signale eine ständige Druckkontrolle ermöglichten. Kleine Druckschwankungen konnten durch eine Druckregelung ausgeglichen werden.

Die Hähne H_{18} , H_{19} , H_{20} , H_{B-2} und H_R waren mit Schellen und Federn gegen Überdruck gesichert; H_{17} , H_{21} , H_{22} waren Vakuumhähne, die durch das Vakuum im Vakuumteil des Hahnes gegen Überdruck gesichert waren.

Der Gasstrom wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 Liter pro Stunde umgepumpt. Die Umwälzpumpe wurde, um Undichtigkeiten (z. B. an Dichtungen oder verkitteten Stellen) völlig auszuschließen, ganz aus Glas angefertigt. Die Pumpe ist in Abb. 7, S. 38 skizziert und arbeitet nach folgendem Prinzip: In einem weiten U-Rohr, das zu einem Teil mit Quecksilber gefüllt ist, wird in einem Schenkel ein Glaskörper, der im Inneren einen Eisenkern trägt, durch ein entsprechend gesteuertes Mag-

netfeld in regelmäßigen Stößen in das Quecksilber gezogen. Der Glaskörper taucht von alleine wieder auf; ein Wulst an seinem unteren Ende verhindert, daß er vom Quecksilber an die Glaswand gedrückt wird und dort haften bleibt. So gelingt es, die Quecksilbersäulen des U-Rohres schwingen zu lassen, daß sie wie ein Doppelkolben wirken. An den Enden beider Pumpvolumina sitzen je zwei Quecksil-



berventile, die den Gasdurchgang in nur einer Richtung erlauben. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde mit einem Rotameter gemessen.

Abb. 8, S. 40 zeigt ein Lichtbild der gesamten Apparatur.

Die Durchführung der Austauschversuche

Zur Herstellung des Austauschgases wurde von dem radioaktiven CO_2 (vgl. 28 ff) ein Teil mit gereinigtem inaktivem CO_2 soweit verdünnt, daß das gefüllte Zählrohr etwa 30.000 Impulse pro Minute zählte. - Durch Verdünnen einer Probe konnte leicht gezeigt werden, daß eine Aufwertung der Zählrate in diesem Aktivitätsbereich nicht nötig war; tatsächlich konnten noch wesentlich höhere Aktivitäten ohne aufzuwerten gemessen werden, ein Vorteil der kleinen Totzeit des Proportionalzählrohres.- Die Aktivität des Austauschgases (sie ist gleich dem Wert A_∞) wurde nach jedem dritten Versuch kontrolliert. (vgl. S. 16, 17.)

Die Substanzprobe wurde im Quarzschiffchen locker aufgeschüttet in das Rohr gebracht, und dieses verschlossen.

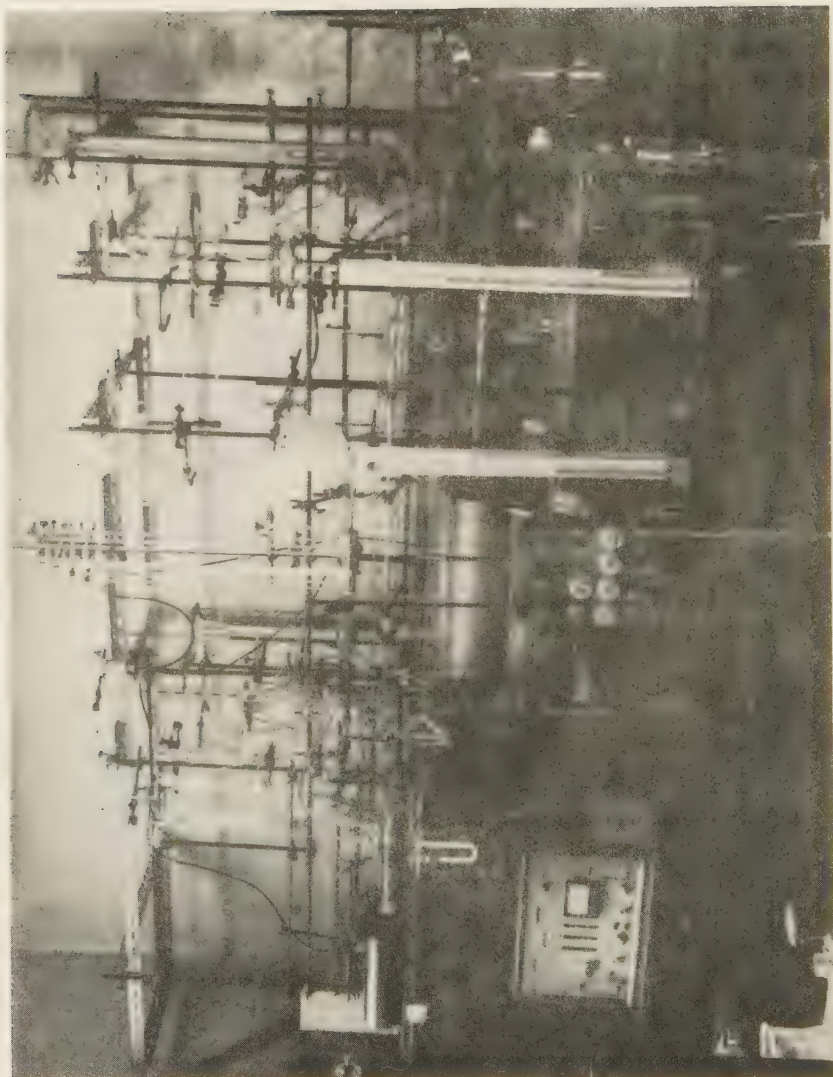


Abb. 9 Gesamtansicht der Apparatur

Die Apparatur wurde dann über die Hähne H_{21} und H_{22} (vgl. Abb. 6, S. 34) auf 10^{-4} Torr evakuiert; das Vakuum wurde mit einem Vakuoskop nach MOSER geprüft. Bei geschlossenen Hähnen H_{17} , H_{22} , H_{20} und offenem Hahn H_{19} wurde das Austauschgas über Hahn H_{18} in die Falle F_{Kr} kondensiert. Um den erwünschten Gasdruck in der Kreislaufapparatur herzustellen, wurde nach dem Schließen des Vakuumbahnes H_{21} und Öffnen des Hahnes H_{20} bei geöffnetem Rotameterhahn H_R das Gas expandieren lassen, bis der einzustellende Überdruck am Manometer M abgelesen werden konnte; dabei füllte sich das Niveaugefäß des Überdruckventils bis zur vorgesehenen Höhe mit Quecksilber. (Vorher mußte Hahn H_{18} wieder so geschaltet werden, daß das expandierende Gas weder in den Kolben K_5 noch in die Falle F_{K-5} strömen konnte.) Nachdem sich der Druck eingestellt hatte, wurde die Falle F_{Kr} wieder gekühlt, der Hahn H_{20} schnell geschlossen, und die elektrische Drucküberwachung eingeschaltet. Überschüssiges Gas wurde in den Kolben K_5 zurückgebracht.

Nach einstündigem Umpumpen des Austauschgases wurde der Ofen über das Reaktionsrohr geschoben. Nach einer weiteren halben Stunde hatte das Rohrrinnere nach der Anzeige des hier angebrachten Thermoelementes genau die Temperatur des Ofens erreicht. Der zeitliche Verlauf des Temperaturanstieges im Rohrrinneren war, ebenso wie der Abkühlverlauf nach dem Versuch, in allen Fällen recht gut re-

produzierbar. Der Temperaturanstieg in der Probe selbst konnte nicht direkt verfolgt werden, er dürfte aber mit dem im Rohrrinneren gemessenen Temperaturanstieg vergleichbar sein und hatte für alle Proben, die bei ein und derselben Temperatur zu vergleichen waren, den gleichen Verlauf. Er wurde allgemein mit 30 Minuten Zeitdauer angenommen, was bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist, da die Proben sehr schnell angeheizt wurden und dann langsam die endgültige Versuchstemperatur erreichten. Als Beispiel sei der Temperaturverlauf von Ofen und Reaktionsrohr während des Anheizens einer Probe auf 300 °C in Tabelle 2, Seite 43 in drei Meßreihen angegeben.

Nach Ablauf der Versuchszeit wurde der Ofen von dem Reaktionsrohr genommen, das in ca. 20 Minuten auf Raumtemperatur abkühlte. Das Austauschgas wurde in die Falle F_{K-5} kondensiert und in den Kolben K_5 gebracht. Durch Schließen des Hahnes H_R konnte ein Teil des Kreislaufs gefüllt bleiben, wodurch sich die beim Füllen und Entleeren zu bewegend Gasmenge erheblich verringerte. Die im Reaktionsraum verbleibende Restaktivität war bei dem verbleibenden CO_2 -Druck von ca. $3 \cdot 10^{-3}$ Torr so gering, daß der Reaktionsraum mit der angeschlossenen Hochvakuumanlage weiterevakuiert werden konnte. Der Reaktionsraum wurde über den Hahn H_{B-2} belüftet, so daß die Probe entnommen und in einem Gefäß luftdicht verschlossen bis zur Aktivitätsmessung aufbewahrt werden konnte.

Tabelle 2

A n h e i z v e r l a u f

Zeit in Minuten	Temperatur des Ofens in °C			Temperatur des Reaktionsrohres in °C		
	1	2	3	1	2	3
2	285			112		
3	280			160		
4	280			190		
5	281	280	279	220	220	214
6	281			235		
8	283			255		
10	287	287	283	270	270	265
12	289			277		
15	290	292	290	284	287	281
18	293			289		
20	295	295	293	290	293	289
25	298	300	298	296	300	293
30	300	300	301	300	300	298

M e ß e r g e b n i s s e

Die Ergebnisse der Isotopenaustauschversuche sind in den Tabellen 3 bis 6 auf Seite 45 bis 50 angegeben.

Das der Cadmiumcarbonatprobe zugesetzte Alkalisalz steht in der ersten Spalte der Tabellen. Die in Stunden angegebene Austauschzeit der zweiten Spalte ist von dem Zeitpunkt an gerechnet, bei dem die Proben auf die Austauschtemperatur angeheizt waren. Die Anheizzeit wurde in allen Fällen mit 30 Minuten angenommen (vgl. S. 42, 43). Der Austauschgrad α in der dritten Spalte ist der prozentuale Anteil der ausgetauschten Kohlenstoffatome bzw. Kohlendioxidmoleküle einer Probe, er errechnet sich aus den gemessenen Aktivitäten A nach der Beziehung

$$\text{in Prozenten} = \frac{A - A_0}{A_\infty - A_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Der Ausdruck

$$- \lg \frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0} = F(t) \quad (\text{Gl. 2a, S. 12}$$

und 13), der sich aus der Näherungslösung des zweiten F i c k 'schen Gesetzes ergibt, steht in der letzten Spalte der Tabellen.

Tabelle 2

Kohlenstoffaustausch bei 340 °C und 1500 Torr CO₂-Druck

zuge-setz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$- \lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
ohne Zusatz	0	1,62	0,00713
	0,5	1,90	0,00834
	1	2,16	0,00951
	2	2,06	0,00903
	4	1,88	0,00808
	8	2,06	0,00905
	12	2,64	0,01230
NaF	0	2,31	0,01016
	0,5	3,30	0,01462
	1	4,00	0,01774
	2	3,00	0,01325
	4	3,55	0,01573
	8	3,85	0,01707
	12	4,05	0,01800
NaCl	0	5,54	0,0248
	0,5	8,61	0,0392
	1	9,46	0,0433
	2	10,74	0,0486
	4	10,75	0,0495
	8	13,74	0,0649
	12	15,35	0,0724

Tabelle 3 (Fortsetzung)

zugesetz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
NaBr	0	14,33	0,0673
	0,5	21,8	0,1070
	1	23,7	0,1164
	2	25,2	0,1263
	4	28,4	0,1475
	8	30,1	0,1570
	12	34,2	0,1820
NaJ	0	69,4	0,517
	0,5	75,6	0,616
	1	76,0	0,622
	2	75,6	0,620
	4	77,5	0,642
	8	80,0	0,702
	12	82,7	0,764
KJ	0	4,52	0,0201
	0,5	6,88	0,0310
	1	7,32	0,0330
	2	7,56	0,0342
	4	10,10	0,0457
	8	11,52	0,0536
	12	14,00	0,0655

Tabelle 4

Kohlenstoffaustausch bei 300 °C und 1500 Torr CO₂-Druck

zuge-setz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
ohne Zusatz	0	1,05	0,00440
	0,5	1,32	0,00579
	1	1,57	0,00685
	2	1,48	0,00648
	4	1,63	0,00715
	8	1,72	0,00755
	12	1,79	0,00796
NaF	0	1,05	0,00486
	0,5	1,67	0,00734
	1	1,82	0,00797
	2	2,16	0,00947
	4	2,25	0,00992
	8	1,92	0,00838
	12	1,92	0,00838
NaCl	0	2,23	0,00983
	0,5	3,87	0,01813
	1	4,36	0,01941
	2	4,90	0,0218
	4	5,28	0,0236
	8	7,15	0,0316
	12	8,82	0,0402

Tabelle 4 (Fortsetzung)

zuge-setz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
NaBr	0	3,15	0,01396
	0,5	5,20	0,0237
	1	5,88	0,0265
	2	6,95	0,0313
	4	8,69	0,0408
	8	13,04	0,0608
	12	16,60	0,0796
NaJ	0	65,2	0,461
	0,5	70,0	0,544
	1	71,8	0,554
	2	73,5	0,582
	4	73,4	0,573
	8	75,4	0,612
	12	78,2	0,664
KJ	0	2,21	0,00975
	0,5	3,00	0,01324
	1	3,36	0,01487
	2	3,79	0,01680
	4	4,47	0,01992
	8	4,50	0,0200
	12	6,30	0,0283

Tabelle 5

Kohlenstoffaustausch bei 300 °C und 1000 Torr CO₂-Druck

zugesetz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
NaCl	2	4,76	0,0213
	4	5,96	0,0268
	8	7,09	0,0320
	12	8,25	0,0374
NaBr	2	7,45	0,0337
	4	9,50	0,0434
	8	14,02	0,0656
	12	16,23	0,0769
NaJ	2	70,6	0,534
	4	69,8	0,521
	8	73,9	0,589
	12	76,0	0,621
KJ	2	3,64	0,0162
	4	4,42	0,0197
	8	5,56	0,0241
	12	5,98	0,0268

Tabelle 6

Kohlenstoffaustausch bei 260 °C und 1500 Torr CO₂-Druck

zugesetz- tes Salz	Austausch- zeit in h	Austauschgrad α in %	$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0}$
NaBr	0	2,38	0,01045
	0,5	3,70	0,01639
	1	3,86	0,01711
	2	4,21	0,01871
	4	4,32	0,01922
	8	5,43	0,0243
	12	7,42	0,0335
NaJ	0	26,0	0,1311
	0,5	32,1	0,1649
	1	36,4	0,1968
	2	38,2	0,210
	4	43,2	0,246
	8	47,4	0,279
	12	52,6	0,315

Der zeitliche Verlauf des Austauschgrades α ist in den Abbildungen 10, 11 und 12, Seite 51, 52 und 53 graphisch dargestellt. Der Verlauf der Abklingfunktion (Gl. 2a) $-\lg (A_{\infty} - A/A_{\infty} - A_0) = F(t)$ ergibt sich aus den Abbildungen 13, 14 und 15, Seite 54, 55 und 56.

Abb.10 Anstieg des Austausch-

α in % grades α mit der Zeit

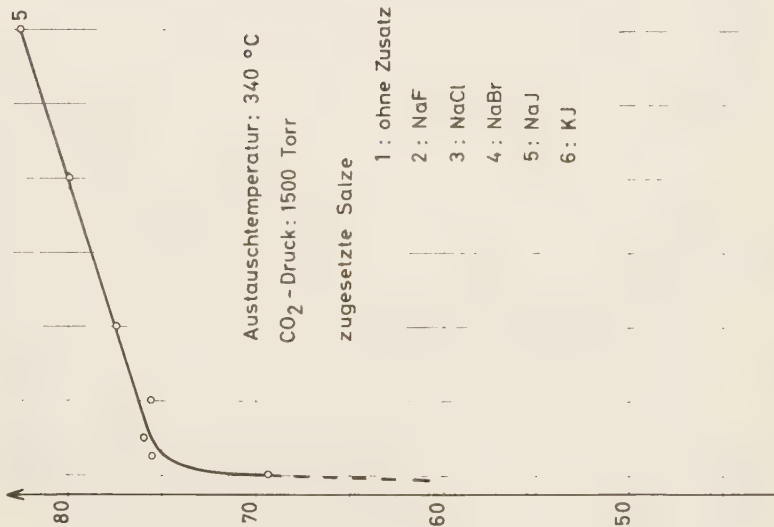
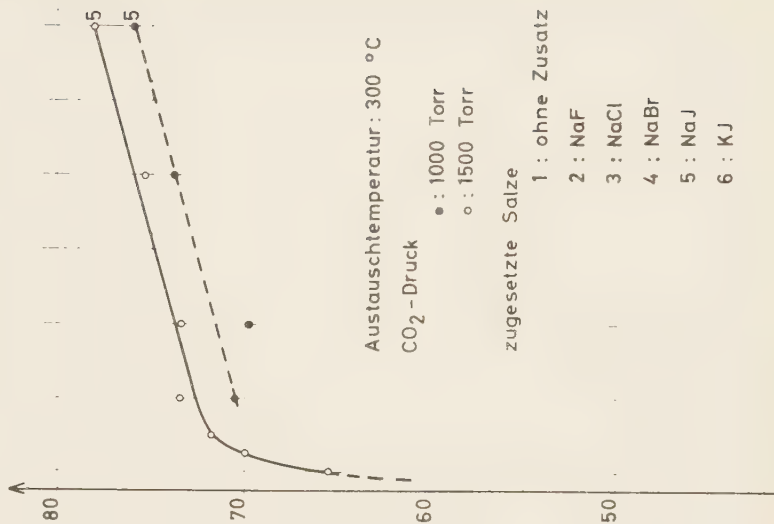


Abb.11 Anstieg des Austausch-

α in % grades α mit der Zeit



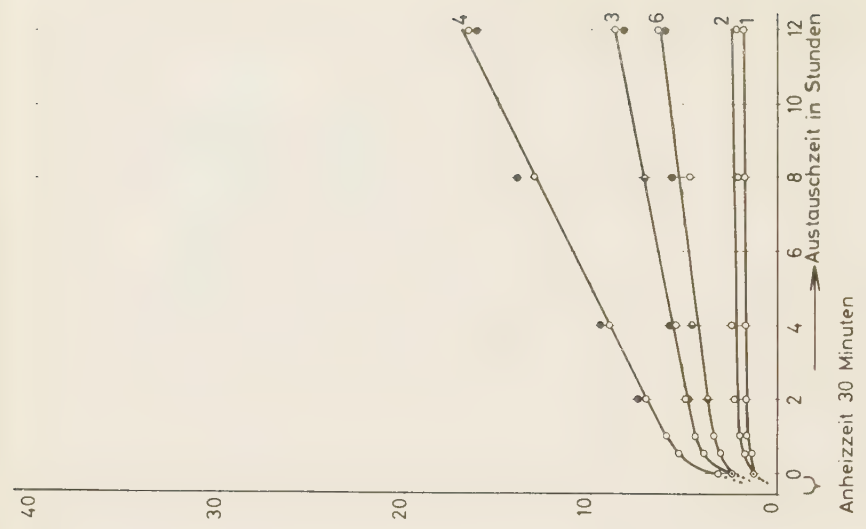
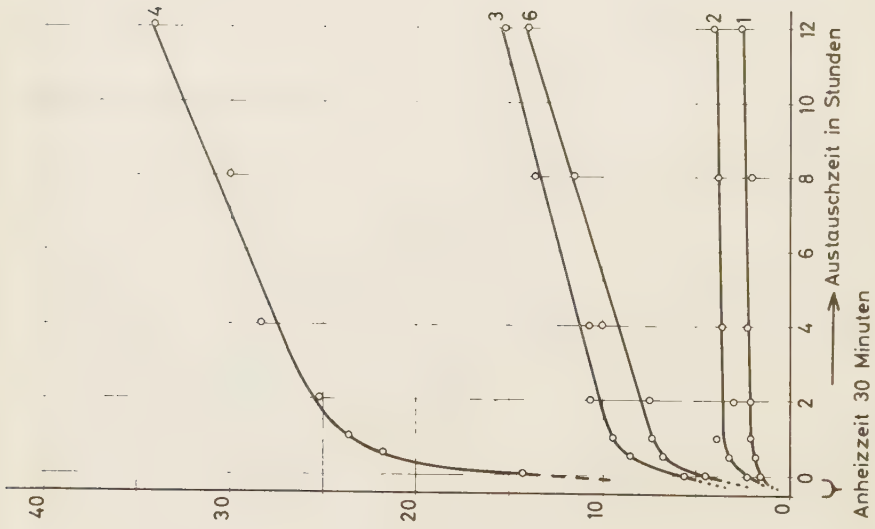


Abb.12 Anstieg des Austausch-

α in % grades α mit der Zeit

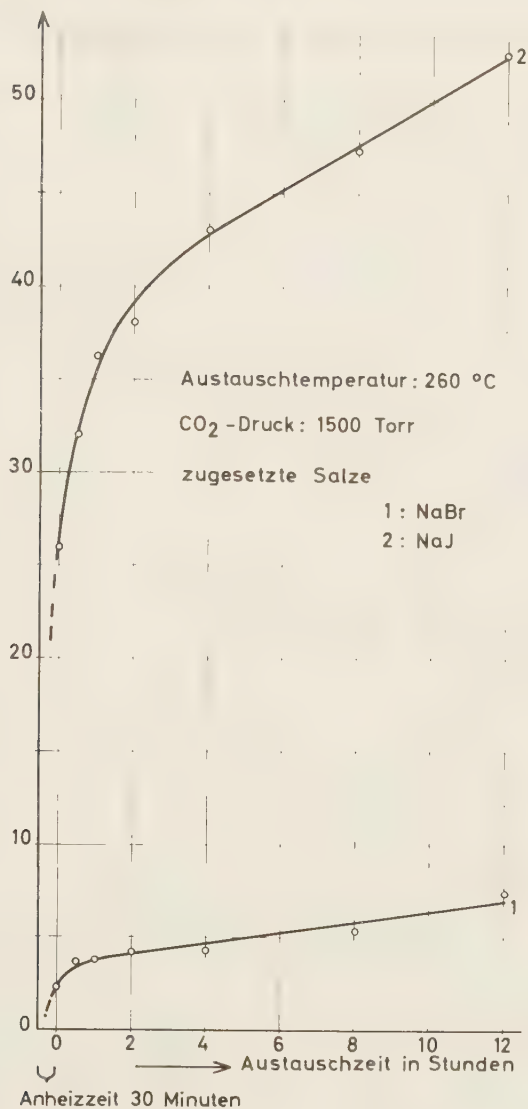


Abb.13 Darstellung der Funktion

$$-\lg \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0} = F(t)$$

Austauschtemperaturen

1: T = 300 °C

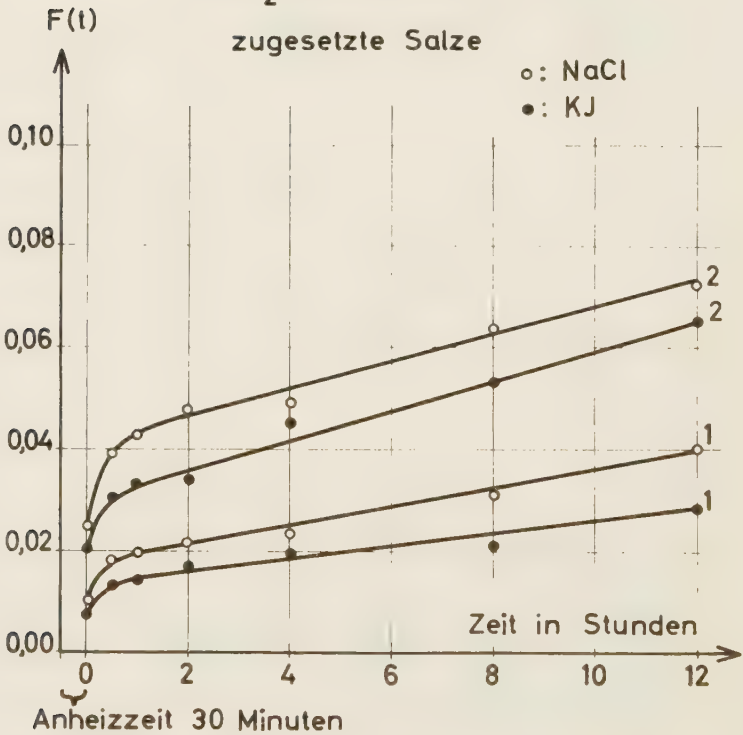
2: T = 340 °C

CO₂ - Druck: 1500 Torr

zugeetzte Salze

○: NaCl

●: KJ



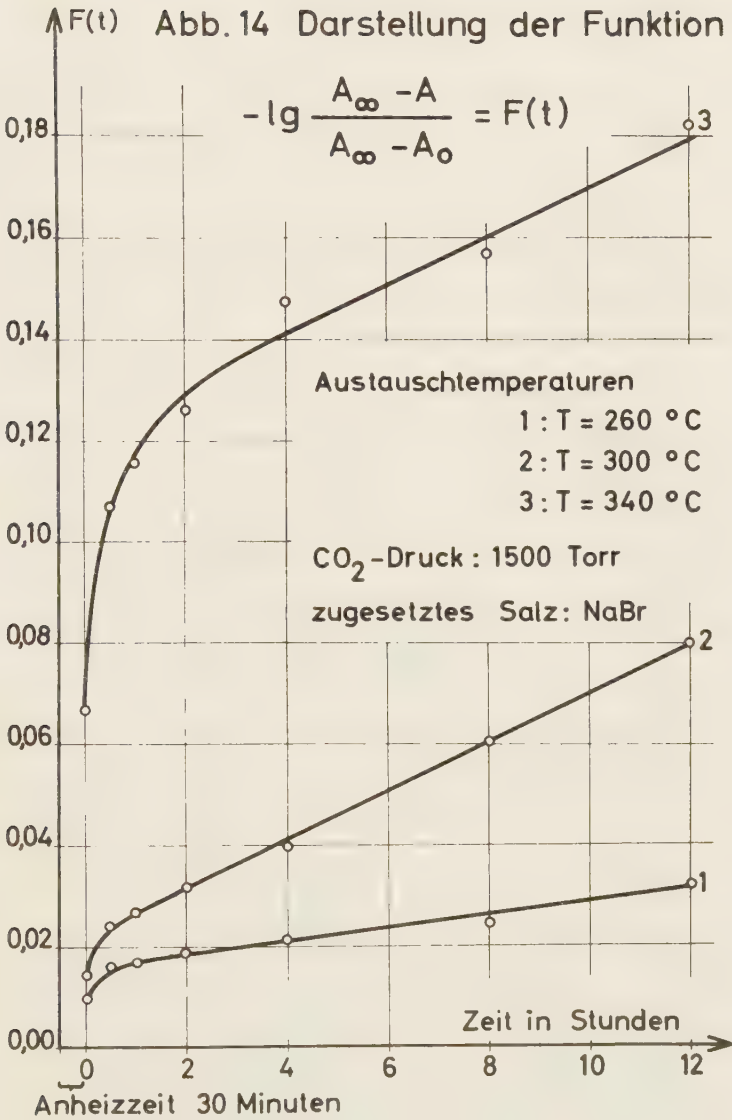
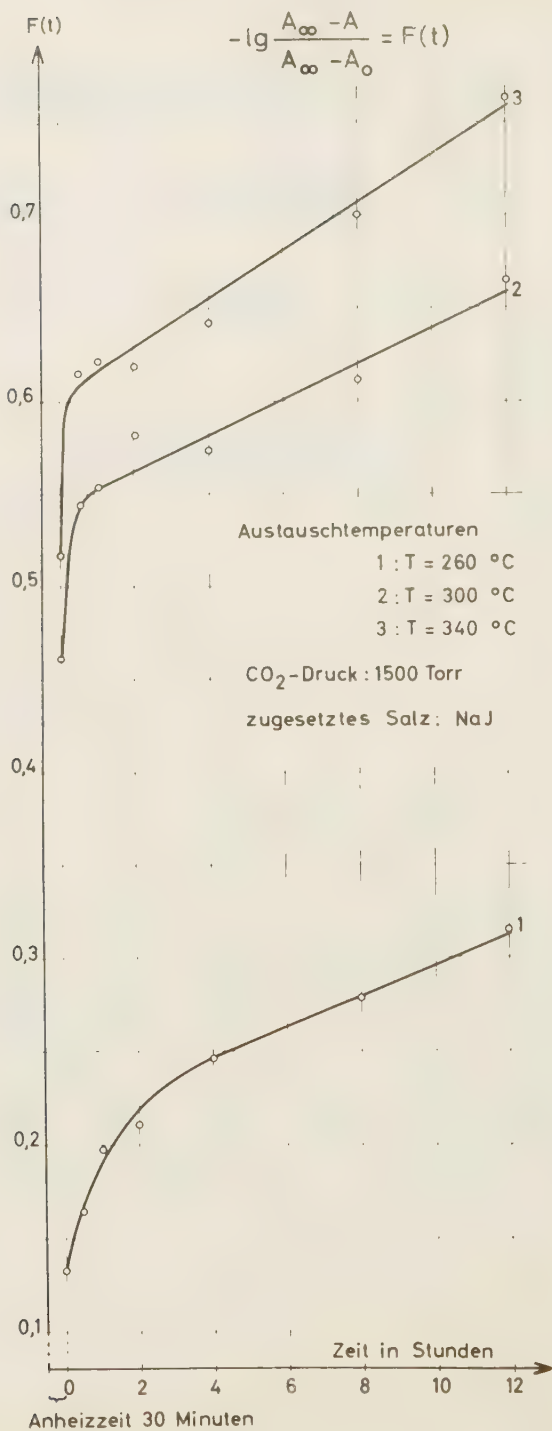


Abb.15 Darstellung der Funktion



D i s k u s s i o n d e r V e r s u c h s - e r g e b n i s s e

Bei den ausgeführten Versuchen stellte sich heraus, daß die zugesetzten Alkalihalogenide den Kohlendioxidaustausch im gleichen Sinne und etwa auch im gleichen Maße beeinflussen, wie sie die thermische Zersetzung des Cadmiumcarbonats in den Versuchen von D o i w a und F i s c h b a c h (loc. cit.) beeinflußt hatten. Dabei ist die Reihenfolge der Wirksamkeit nicht verändert. Betrachtet man die Größenordnung der gefundenen Austauschgrade, so ist es offensichtlich, daß es sich bei dem gemessenen Austausch nicht um einen Platzwechsel an der Oberfläche der Carbonatteilchen handeln kann. - Wie aus Abb. 16, S. 67 zu ersehen ist, beträgt die Kantenlänge der Carbonatkristalle mehr als $0,1\mu$, es können sich infolgedessen höchstens 2 Prozent der Gitterplätze an der Oberfläche eines Kristalls befinden. -

Bei den Proben ohne Salzzusatz wurde bei einer Temperatur von 340°C nach 2 Stunden ein Austauschgrad von 2,1, nach 12 Stunden ein Austauschgrad von 2,6 Prozent gefunden. Nach den Untersuchungen von Seite 32 enthält das verwendete Cadmiumcarbonat etwa 3 Molprozent basische Anteile; es wäre deshalb denkbar, daß zusätzlich 3 Prozent Kohlendioxid aufgenommen werden, ohne daß ein Aus-

tausch stattfindet. Tatsächlich ließ schon die Gelbfärbung der Probe erkennen, daß kein stöchiometrisches CdCO_3 gebildet worden war, sondern nach dem Versuch ein geringer Teil der Substanz als CdO vorlag⁺⁾. Es läßt sich in diesem Falle nicht sagen, inwieweit bei der thermischen Behandlung Carbonationen an der Oberfläche ausgetauscht wurden und bei dem späteren langsamen Anstieg des Austauschgrades schon eine geringfügige Volumendiffusion auftritt; dieser langsame Anstieg kann auf eine CO_2 -Absorption durch basische Anteile zurückzuführen sein.

Die Proben mit NaF -Zusatz tauschten nur wenig schneller aus, entsprechend einer geringen Beschleunigung der thermischen Zersetzung nach D o i w a und F i s c h - b a c h (loc.cit.). Auch in diesem Falle muß mit einer fehlerhaften Messung wegen der möglichen CO_2 -Absorption gerechnet werden⁺⁾.

^{+) Die Gelbverfärbung (vgl. S. 32) war bei der Probe ohne Salzzusatz am stärksten, bei der Probe mit NaBr -Zusatz merklich schwächer; die Probe mit NaJ -Zusatz wurde praktisch unverfärbt erhalten. CO_2 -Bestimmungen ergaben für die Proben mit NaF - und NaCl -Zusatz im Rahmen der Fehlergrenze den CO_2 -Gehalt der Ausgangssubstanz. Der CO_2 -Gehalt der bei 340°C behandelten Probe mit NaBr -Zusatz lag noch deutlich unterhalb des theoretischen Wertes.}

Bei den Proben mit NaCl-, NaBr-, NaJ und KJ-Zusatz ist der Anteil des ausgetauschten CO_2 so groß, daß ein möglicher Fehler ⁺⁾ durch Absorption von CO_2 an basische Substanzteile, mit dem hier mit Sicherheit gerechnet werden muß, vernachlässigt werden kann. Ein Fehler, der durch eine geringfügige oberflächliche Adsorption von CO_2 möglich wäre, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden; Proben, die im kalten Reaktionsrohr mitbehandelt wurden, zeigten ohne Zusatz keine, mit Natriumjodid-Zusatz eine einem Austauschgrad von 0,2 % entsprechende Aktivität.

Der Anfangsanstieg des Austauschgrades (vgl. Abb. 10, 11 und 12, S. 51, 52 und 53), der wesentlich schneller erfolgt als der weitere zeitliche Anstieg im späteren Verlauf der Austauschreaktion wird von H a u l und S t e i n (loc. cit.) bei Versuchen über die Diffusion des Carbonations in Calcitkristallen mit dem sehr schnellen Verlauf des Austauschs an der Gitteroberfläche erklärt, dem dann ein wesentlich langsamerer zeitlicher An-

⁺⁾ Der Fehler der Aktivitätsmessung von 2 % (vgl. S. 27) ist in diesem Zusammenhang unerheblich. Die tatsächliche Streuung der Versuchsergebnisse ist aus den graphischen Darstellungen (Abb. 10 bis 15, Seite 51 bis 56) zu ersehen. Sie hängt von der Größe des Austauschgrades ab.

stieg folgt, bei dem die Geschwindigkeit durch die Volumendiffusion im Gitter bestimmt wird. Im Falle der Cadmiumcarbonatproben mit zugesetztem Alkalihalogenid, insbesondere Natriumjodid ist der Anfangsanstieg im zeitlichen Verlauf des Austauschgrades so steil, daß schon während des Anheizens der Proben und in der folgenden ersten halben Stunde ein erheblicher Teil der Carbonationen ausgetauscht wird. Es muß also schon im Anfang des Versuchs eine ziemlich schnell verlaufende Volumendiffusion stattfinden, die bald abklingt. Der Verlauf der Funktion (Gl. 2a, S. 12) $-\lg(A_{\infty} - A/A_{\infty} - A_0) = F(t)$, der auf Abb. 13 bis 15, Seite 54 bis 56 dargestellt ist, zeigt nach kurzem steilem Anlauf einen konstanten Anstieg.

Um einen Überblick über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Austauschreaktion zu erhalten, wurden bei 300 °C Austauschversuche bei 1000 Torr und bei 1500 Torr CO₂-Druck durchgeführt (vgl. Abb. 11, S. 52). Für den Fall, daß die Volumendiffusion die Geschwindigkeit des Austauschs bestimmt, sollte diese vom CO₂-Druck unabhängig sein. Es zeigte sich tatsächlich, daß im Falle der Proben mit KJ-, NaCl- und NaBr-Zusatz keine Druckabhängigkeit nachzuweisen war. Lediglich die Probe mit NaJ-Zusatz zeigte bei niedrigerem Druck einen etwas langsameren Anfangsanstieg des Austauschgrades; es ist leicht einzusehen, daß bei dem außerordentlich schnellen Anfangsanstieg (bei 1500 Torr CO₂-Druck werden während des

Anheizens bereits 65 Prozent der gesamten Carbonationen ersetzt) die Austauschgeschwindigkeit, da die Volumendiffusion sehr schnell verläuft, mit von der Geschwindigkeit der Reaktion an der Phasengrenzfläche bestimmt wird.

Die Funktion $-\lg (A_{\infty} - A/A_{\infty} - A_0) = F(t)$ (Gl. 2a, S. 12) gibt infolgedessen den Verlauf einer Volumendiffusion wieder; dies gilt für die Proben mit NaJ-Zusatz während des steilen Anfangsanstiegs nur angenähert. Es ist somit bewiesen, daß die Zusätze NaCl, NaBr und NaJ die Beweglichkeit der Carbonationen im Gitter erheblich begünstigen; von dem NaF kann man eine sehr geringfügige Wirksamkeit annehmen.

Die von D o i w a und F i s c h b a c h (loc. cit.) gefundene Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit, die in vergleichbarem Maße und bei gleicher Reihenfolge der Wirksamkeit durch die zugesetzten Alkalisalze bedingt war, ist damit durch die erhebliche Begünstigung der Beweglichkeit der Carbonationen erklärt.

Interessant ist weiterhin die Erscheinung, daß die Carbonationenbeweglichkeit zu Beginn der Austauschversuche außerordentlich groß ist, sie nimmt dann sehr bald ab, und schließlich stellt sich ein konstanter Wert ein. Die Annahme des plötzlichen Entstehens von Gitterfehlstellen

und deren langsames Ausheilen während des Temperns bis zu einem Gleichgewichtszustand kann diese Erscheinung erklären.

Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß Na-Ionen bereits während des Anheizens der Proben in das CdCO_3 -Gitter einwandern, hier Fehlstellen erzeugen und so eine Beweglichkeit der Carbonationen ermöglichen. Während der thermischen Weiterbehandlung heilen diese Fehlstellen bis zur Einstellung eines temperaturabhängigen Gleichgewichts wieder aus; dadurch läßt die Diffusion der Carbonationen nach und erreicht schließlich eine konstante Geschwindigkeit. Diese bleibenden Fehlstellen müssen auch für die beschleunigte Rückbildung des CdCO_3 aus CdO verantwortlich gemacht werden.

Es wurde in diesem Zusammenhang untersucht, wie schnell das aus den bereits ausgetauschten Proben durch Zersetzung entstandene Cadmiumoxid zum Carbonat regenerierte. Die durch Zersetzung des Cadmiumcarbonat bei etwa 500°C erhaltenen Cadmiumoxidproben wurden einige Zeit an der Luft aufbewahrt; dabei entstand aus der Oxidprobe mit NaJ-Zusatz über Nacht, aus der Probe mit NaBr-Zusatz nach einigen Tagen, aus der Probe mit NaCl-Zusatz nach etwa 2 Wochen, aus der Probe mit NaF-Zusatz nach einigen Monaten rein weißes Cadmiumcarbonat. Dieses Verhalten entspricht dem Geschwindigkeitsverlauf der thermischen Zer-

setzung. (Bei den angeführten Versuchen mag die Rückbildung des Carbonats allerdings zusätzlich durch die hygroskopische Wirkung der Salze (NaJ) beschleunigt worden sein.)

Die Ursache für die unterschiedliche Wirksamkeit der Alkalisalze muß in der unterschiedlichen Fähigkeit der Kationen, in das CdCO_3 -Gitter einzuwandern, d. h. in der Kationenbeweglichkeit gesucht werden. Als ungefähres Maß für die Kationenbeweglichkeit können Gitterenergien und Schmelzpunkte der zugesetzten Salze verglichen werden:

zugesetztes Salz	Gitterenergie ¹⁹⁾ in kcal/Mol	Schmelzpunkt ²⁰⁾ in °C
NaF	- 216,6	980 - 997
NaCl	- 183,9	801
NaBr	- 175,5	755
NaJ	- 164,8	651
KJ	- 151,5	723

Die Tatsache, daß Kaliumjodid trotz der geringen Gitterenergie und des relativ niedrigen Schmelzpunktes weniger wirksam ist, bestätigt die Annahme, daß die Fehlstellen des CdCO_3 -Gitters durch Eindiffusion der Kationen erzeugt werden. - Es ist leicht einzusehen, daß ein Austausch der Na-Ionen gegen Cd-Ionen mit ihren praktisch gleichen Ionenradien (Na^+ : $r = 0,97 \text{ \AA}$; Cd^{2+} : $r = 0,97 \text{ \AA}$ ²¹⁾) leicht-

ter erfolgt, als ein Austausch mit den K-Ionen, die mit einem Ionenradius von $1,33 \text{ \AA}$ ²¹⁾ wesentlich größer sind. -

Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeiten

Der Diffusionskoeffizient, bzw. die Geschwindigkeit der Volumendiffusion ist proportional der reziproken Abklingzeit θ und hängt von der Größe und Gestalt der Teilchen ab (vgl. ⁷⁾). Da die Oberflächenverhältnisse der Cadmiumcarbonatteilchen durch die zugesetzten Salze in unkontrollierbarer Weise verändert werden und während des Versuchs mit Teilchenwachstum verbundene Sintererscheinungen (vgl. S. 66 ff) auftreten, muß auf die Angabe von Diffusionsgeschwindigkeiten verzichtet werden.

Es sollen in Tabelle 7, Seite 65 die reziproken Abklingzeiten bei verschiedenen Temperaturen verglichen werden. Diese dürften aber nur für die sehr schnellen Anlaufvorgänge mit den tatsächlichen Geschwindigkeiten der Volumendiffusion vergleichbar sein. Es wurde jeweils die reziproke Abklingzeit, d. h. die Richtung der Funktion $-\lg(A_{\infty} - A/A_{\infty} - A_0) = F(t)$ im ersten Meßpunkt nach dem Anheizen der Probe in den Abb. 13 bis 15, S. 54 bis 56 graphisch geschätzt. Die angegebenen Fehler, die eben-

Tabelle 7

Reziproke Abklingzeiten

zuges. Salz	Temp. in °C	reziproke Abklingzeiten $\frac{1}{\theta}$ in $\text{h}^{-1} \cdot 10^{-3}$	
		erster Meßpunkt	konst. Verlauf
NaCl	340	100 $\pm$ 20	6,7 $\pm$ 0,5
NaCl	300	40 $\pm$ 10	4,3 $\pm$ 0,4
NaBr	340	400 $\pm$ 100	12 $\pm$ 1
NaBr	300	75 $\pm$ 10	11,3 $\pm$ 0,6
NaBr	260	37 $\pm$ 5	3,5 $\pm$ 0,5
NaJ	340	ca. 800 bis 1000	31 $\pm$ 5
NaJ	300	ca. 750 bis 850	23 $\pm$ 3
NaJ	260	160 $\pm$ 30	21 $\pm$ 3
KJ	340	70 $\pm$ 10	6,8 $\pm$ 0,5
KJ	300	34 $\pm$ 6	2,9 $\pm$ 0,3

falls graphisch ermittelt wurden, sind in diesem Meßpunkt natürlich relativ groß. Im Bereich des gradlinigen Verlaufes der Abklingkurve lassen sich die reziproken Abklingzeiten genauer angeben; sie sind aber nicht mehr ohne weiteres mit den Diffusionsgeschwindigkeiten vergleichbar. Diese dürften, da hier die Sintererscheinungen (vgl. S. 66 ff) stärker wirksam werden, größere Unterschiede aufweisen als die reziproken Abklingzeiten. Für diesen Fall muß die Geschwindigkeit der Volumendiffusion noch größer sein, d. h. die Geschwindigkeitsunterschiede in der Reihe der Zusätze werden größer, als dies aus den reziproken Abklingzeiten der Tabelle 7 hervorgeht.

S i n t e r e r s c h e i n u n g e n b e i m

T e m p e r n v o n C a d m i u m c a r b o n a t

Um zu ermitteln, inwieweit das Cadmiumcarbonat durch die thermische Behandlung, während der Austauschversuche verändert wird, wurde jeweils eine Probe Cadmiumcarbonat, die mit den entsprechenden Alkalihalogeniden gemischt war, den Austauschbedingungen unterworfen, d. h. bei 340 °C 8 Stunden lang in trockener CO₂-Atmosphäre von 1500 Torr behandelt. Die zugesetzten Salze wurden anschließend mit Methanol, das Natriumfluorid mit Wasser ausgewaschen.

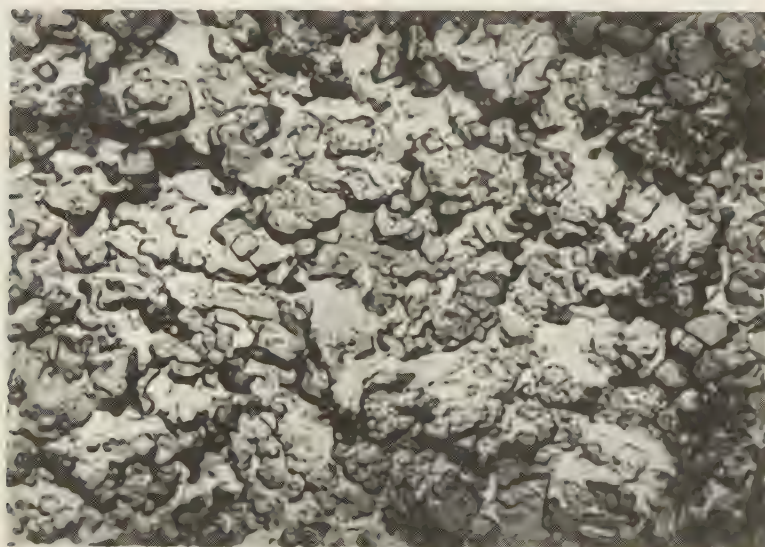
Die so behandelten Substanzen konnten mit einiger Vorsicht unzersetzt im Elektronenmikroskop betrachtet werden; dabei zeigte sich eine sehr stark vom Zusatz abhängige Korngröße. In der Dunkelfeldbeleuchtung waren die einzelnen Körner als Einkristalle zu erkennen. Da die Cadmiumcarbonatkristalle im Elektronenmikroskop schlecht durchstrahlbar sind, wurden die Proben zusätzlich mit Platin und Kohle bedampft, und die so erhaltenen Kohlehüllen untersucht. Diese lassen leichter Feinheiten im Habitus der Kristalle erkennen. Die Abbildungen der Kohlehüllen sind in 20.000-facher Vergrößerung (Originalvergrößerung: 8.000-fach) in den Abb. 16 bis 21 auf Seite 67 bis 69 wiedergegeben.



ADD. 76 ↑

— 1.44 —

↓ ADD. 77



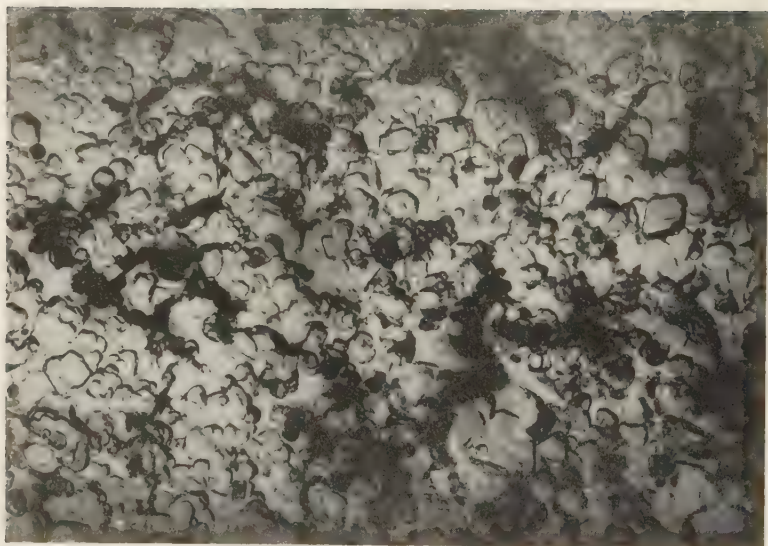
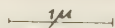
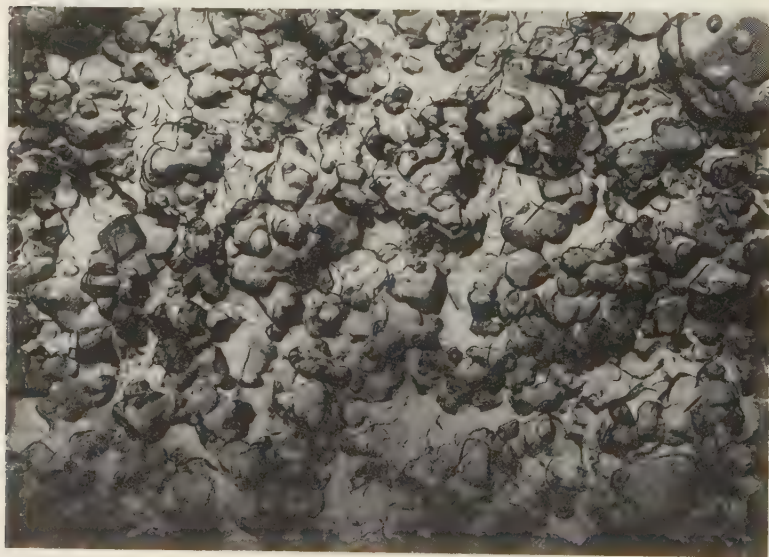


Abb. 18 ↑



↓ Abb. 19



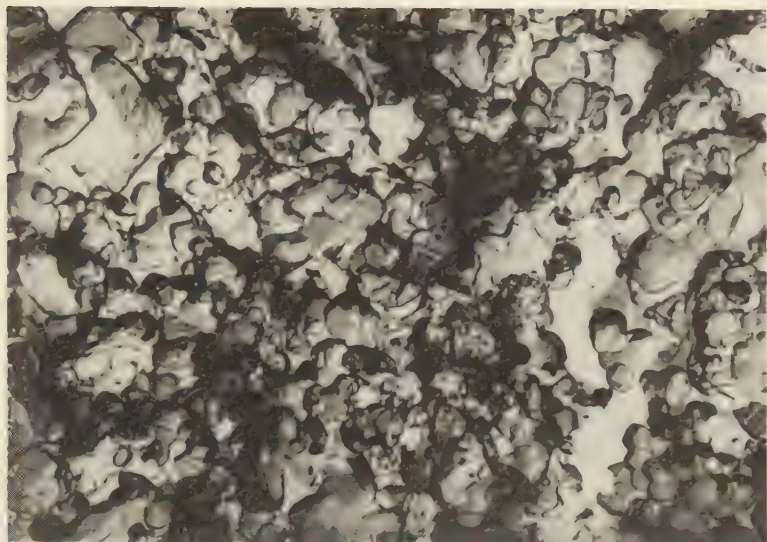


Abb. 20 ^A

1 μ

↓ Abb. 21



Abb. 16 zeigt die Ausgangssubstanz. Die Kantenlänge der Kristalle liegt zwischen 1000 und 5000 Å.

Abb. 17 zeigt die mit Natriumfluorid-Zusatz getemperte CdCO_3 -Probe; sie unterscheidet sich praktisch nicht von der Probe, die ohne Zusatz getempert wurde. Die Kristalle zeigen keine scharfen Kanten mehr und scheinen leicht verbacken.

In dem Maße, wie die zugesetzten Salze in der Reihenfolge KJ, NaCl, NaBr, NaJ den CO_2 -Austausch beschleunigen, begünstigen sie das Wachstum der Cadmiumcarbonatkristalle. Deutlich zeigen dies die folgenden Abbildungen:

Abb. 18 : CdCO_3 -Probe mit KJ-Zusatz getempert

Abb. 19 : CdCO_3 -Probe mit NaCl-Zusatz getempert

Abb. 20 : CdCO_3 -Probe mit NaBr-Zusatz getempert

Abb. 21 : CdCO_3 -Probe mit NaJ-Zusatz getempert

Mit zunehmender Wirksamkeit der Salze beim Kohlendioxid-austausch werden die Cadmiumcarbonatkristalle größer und ihre Kanten besser ausgebildet. Deutliche Wachstumserscheinungen, kleinere Teilchen, die von größeren mehr oder weniger eingeschlossen wurden, sind auf Abb. 21 gut zu sehen.

Eine Probe mit NaJ-Zusatz wurde nur aufgeheizt und dann untersucht. In diesem Zustand, in dem bei den Austausch-

versuchen bereits ein erheblicher Teil des Kohlendioxids ausgetauscht war, zeigte die Probe sehr unregelmäßig ausgebildete Kristalle, die offensichtlich stark gestört sind; Abb. 22, S. 72 gibt einen Kohleabdruck dieses mit Methanol NaJ-frei gewaschenen Präparates bei 20.000-facher Vergrößerung (Originalvergrößerung 8.000-fach) wieder. Erst beim weiteren Tempern bei 340°C werden dann die auf Abb. 21, S. 70 abgebildeten Kristalle erhalten. Dieses Verhalten steht durchaus mit der Annahme (vgl. S. 61, 62) im Einklang, daß die Salzzusätze während des Anheizens der Proben Fehlstellen im CdCO_3 -Gitter erzeugen. Die dadurch bedingte Ionenbeweglichkeit führt zum Ausheilen des Gitters während des weiteren Temperns und zu dem beobachteten Kristallwachstum.

Weiterhin wurde die mit NaJ-Zusatz angeheizte Probe mit Methanol NaJ-frei gewaschen und, um nach dem Auswaschen die Berührungsmöglichkeiten der Teilchen möglichst günstig zu halten, mit einem Druck von 20 Tonnen/cm^2 gepreßt; nach dem Tempern bei 340°C zeigten sich sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle, die in Abb. 23, S. 72 zu sehen sind (Kohlehüllen 20.000-fach vergrößert; Originalvergrößerung 8.000-fach). Inwieweit durch das Pressen zusätzlich erzeugte Gitterstörungen das Kristallwachstum mitbeeinflussen, soll im Rahmen weiterer Arbeiten untersucht werden.

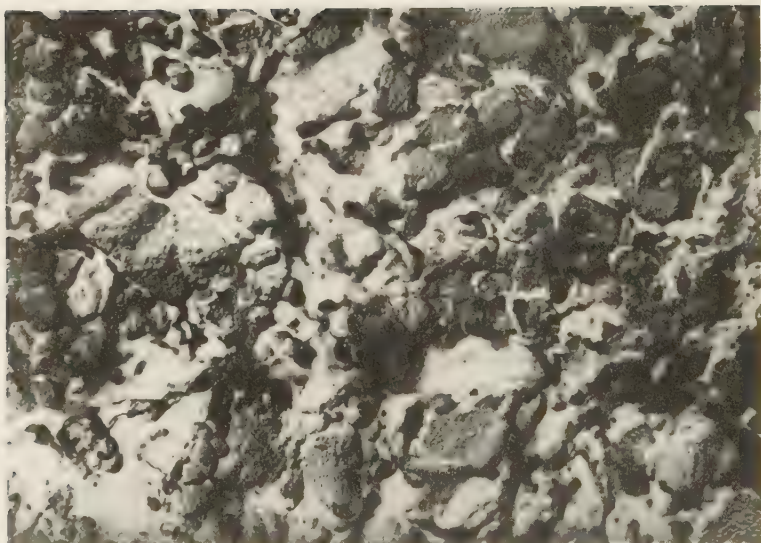
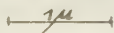
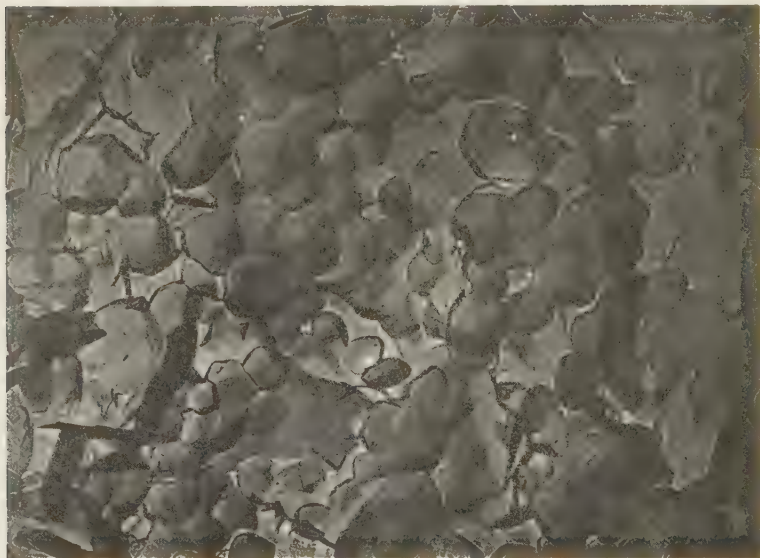


Abb. 22 ↑



↓ Abb. 23



Röntgenographische Messungen

Die Auswertung der röntgenographischen Integralbreiten des 104-Reflexes (hexagonale Indizierung) der getemperten Cadmiumcarbonatproben nach dem von D o i w a und F i s c h b a c h (loc. cit.) beschriebenen Verfahren ergab, daß die Gitterverzerrungen des Cadmiumcarbonat in dem gleichen Maße abnehmen wie die Kristalle wachsen. (Dabei kann angenommen werden, daß die Teilchengröße keinen wesentlichen Beitrag zur gemessenen Reflexbreite liefert.)

Herrn Dr. Friedrich Granzer danke ich für die sorgfältige Ausführung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Im Zusammenhang mit Arbeiten über den Einfluß von Alkalisalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der thermischen Zersetzung von Cadmiumcarbonat wurde untersucht, inwieweit die Reaktionsbeschleunigung, die in der Reihenfolge NaF, KJ, NaCl, NaBr, NaJ zunimmt, durch eine Auflockerung des Gitters erklärt werden kann. Deshalb sollte die Beweglichkeit der Carbonationen durch Isotopenaustauschversuche ermittelt werden.

Unter definierten Bedingungen von Temperatur und Druck wurden die mit den Alkalisalzen gemischten Cadmiumcarbonatproben in strömender Kohlendioxidatmosphäre behandelt. Die Gasphase wurde mit dem Kohlenstoffisotop ^{14}C markiert, sie lag in großem Überschuß vor, weil sie in einem Kreislaufprozess kontinuierlich einer Reinigung, insbesondere von Wasser unterworfen werden mußte; deshalb war es nötig, den Isotopenaustausch über die Aktivitätszunahme des festen Bodenkörpers zu verfolgen. Zur Aktivitätsmessung wurde deshalb nach dem Abbrechen des Versuches das Cadmiumcarbonat thermisch zersetzt und das Kohlendioxid mit Methan vermischt im Gaszählrohr gemessen.

Bei einem CO_2 -Druck von 1500 Torr wurde für Temperaturen von 340, 300 und 260 °C der zeitliche Anstieg des Aus-

tauschgrades über einen Zeitraum von 12 Stunden nach dem Anheizen der Proben angegeben. Bereits während des Anheizens der Proben und in einer kurzen Zeitspanne danach verläuft der Austausch des Kohlendioxids außerordentlich schnell und führt zu einem beachtlichen Substanzumsatz; eine Diskussion von Oberflächeneffekten ist deshalb von vornherein ausgeschlossen. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit des Austausches erlauben den Schluß, daß die Volumendiffusion des Carbonations im Cadmiumcarbonatgitter die Geschwindigkeit des Austauschs bestimmt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß durch die zugesetzten Alkalihalogenide in der Reihenfolge der Wirksamkeit NaF, KJ, NaCl, NaBr, NaJ bereits während des Anlaufens der Versuche das Cadmiumcarbonatgitter durch Bildung von Fehlstellen stark auflockern, was mit der hohen Austauschgeschwindigkeit belegt wird. Im weiteren Versuchsverlauf heilen diese Fehlstellen wieder aus, wobei die Austauschgeschwindigkeit erheblich kleiner wird und einen konstanten Wert annimmt; gleichzeitig auftretende Sintererscheinungen werden durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen. Als Ursache für die Wirksamkeit der Alkalisalze wird die Fähigkeit ihrer Kationen, in das Gitter einzuwandern, angenommen. Das Verhalten des KJ gegenüber dem wesentlich wirksameren NaJ kann durch den größeren Ionenradius des Kaliums erklärt werden und bestätigt diese Annahme. Versuche, das durch Zersetzung der getemper-

ten Proben erhaltene CdO an der Luft bei Zimmertemperatur in CdCO_3 überzuführen, machen es wahrscheinlich, daß für die Beschleunigung der Rückbildung des CdCO_3 die im Gitter des CdO verbliebenen Fehlstellen verantwortlich sind.

Als Maß für die Geschwindigkeit der Diffusion des Carbonations wurden die reziproken Abklingzeiten aus den Abklingkurven abgeschätzt.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) A. Doiwa, R. Fischbach:
angew. Chemie 74, 14 (Juli 1962) S. 495
und
Dissertation R. Fischbach, Frankfurt a. M.
1960
- 2) G. W. Sakowitsch, W. W. Boldyrew, Journ. prikl.
Chim. 32, 299 (1958) (russ.)
- 3) O. A. Esin, P. W. Geld, S. I. Popel, Journ. prikl.
Chim. 22, 354 (1949) (russ.)
- 4) R. A. W. Haul, L. H. Stein, Trans. Faraday. Soc.
51, 1280 (1955)
- 5) R. A. W. Haul, L. H. Stein, J. D. Lucov, Nature
(London) 167, 241 und 727 (1951)
- 6) V. I. Spitzyn, I. J. Michailenko, J. anorg. Chem.
3, 1254 (1958) (russ.)
- 7) K. E. Zimens, Ark. Kem. Mineralog. Geol., Ser. A,
20, Nr. 18 (1945) und
21, Nr. 16 und 17 (1946)
- 8) P. C. Carman, R. Haul, Proc. Roy. Soc. (London),
Ser. A, 222, 109 (1954)
- 9) W. D. Armstrong, J. Schubert, Science 106, 403
(1947)
- 10) W. Trafimow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR., N. S. 98,
237 (1954)
- 11) V. I. Spitzyn, Österr. Chemiker-Ztg. 60, 130
(1959)
- 12) V. I. Spitzyn, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR., Abt.
Chem. Wiss. 1960, 1325

- 13) V. I. Spitzyn, W. G. Finikow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 133, 1381 (1960)
- 14) V. I. Spitzyn, I. J. Michailenko, I. W. Wereschtschinski, P. Ja. Glasunow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 131, 360 (1960)
- 15) K. Schmeißer, Radioaktive Isotope, Springer-Verlag, Heidelberg 1957
- 16) M. Reinharz, G. Rohringer, E. Broda, Acta physica Austriaca 8, 285 (1954)
- 17) W. Bernstein, R. Ballentine, Rev. Sci. Instr. 21, 158 (1950)
- 18) H. Simon, H. Daniel, J. F. Klebe, Z. f. angew. Chem. 71, 303 (1959)
- 19) M. Clyde Day, Joel Selbin, Theoretical Inorganic Chemistry; Reinhold Publ. Corp. New York 1962, S. 128
- 20) Ch. D. Hodgman, R. C. Weast, S. M. Selby, Handbook of Chemistry and Physics; Chemical Rubber Publ. Co. Cleveland Ohio 1959
- 21) W. Kleber, Einf. in die Kristallographie; Verlag Technik Berlin 1961, S. 155 f. (Werte nach Ahrens)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. P. Royen, unter dessen Anleitung die vor-
liegende Arbeit entstanden ist, danke ich er-
gebenst für wertvolle Anregungen und die mir
zuteil gewordene großzügige und verständnis-
volle Förderung.

Herrn Dr. A. Doiwa danke ich für zahlreiche
Diskussionen und die Einführung in den zu un-
tersuchenden Problemkreis.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem
Fonds der Chemie (Verband der chemischen In-
dustrie e. V.) danke ich für die Bereitstel-
lung von Forschungsmitteln.

Lebenslauf

Am 23. März 1934 wurde ich, Heinz Lommel, als Sohn des Landwirts Reinhold Lommel und seiner Ehefrau Luise, geb. Hardt, in Laubuseschbach (Oberlahnkreis) geboren. Ab Ostern 1940 besuchte ich die Volksschule in Laubuseschbach. Im August 1944 wurde ich in das Staatliche Realgymnasium in Weilburg/Lahn aufgenommen. Im März 1954 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1954 wurde ich in der naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main eingeschrieben. Hier legte ich im Juni 1957 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1960 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Meine Diplomarbeit fertigte ich von März bis September 1960, die vorliegende Arbeit bis zum November 1962 im Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. P. Royen an.

Seit Juli 1961 verwalte ich eine wissenschaftliche Assistentenstelle am Institut für anorganische Chemie der Universität.

